



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en materiales Poliméricos

**“Preparación de una membrana polimérica híbrida
de transporte facilitado para la separación de una
corriente de CO₂ / H₂”**

Tesis que presenta

Lizie Marisol Herrera Lugo

En opción al título de
**MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México
Enero 2014





RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado:

“Preparación de una membrana polimérica híbrida de transporte facilitado para la separación de una corriente de CO_2 / H_2 ”

Perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica e Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección de Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega.

Atentamente

Dr. Felipe A. Vázquez Flota

Coordinador de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

Mérida, Yucatán, México a 22 de enero de 2014

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.



Lizie Mansol Herrera Lugo

EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LA UNIDAD DE MATERIALES DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C. BAJO LA ASESORÍA DEL DR. MANUEL DE JESUS AGUILAR VEGA.

Dedicatorias

A mi Dios:

Mi vida, mis sueños,
mis éxitos y fracasos,
mis decisiones, mis amores,
todo ello importa.
Y porque importa,
merece la pena intentar que sea,
de algún modo, eterno.

"Para ello trabajo y peleo, con la energía suya que actúa eficazmente en mí"
(Col 1,29)

A mis padres, Manuel y Esther:

Por enseñarme que con trabajo,
esfuerzo, perseverancia y amor
es como se crea y mantiene una vida
digna de ser vivida.

A mis hermanos: Angy y Manuel
... Por ser parte de mi vida

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca No. 326162 otorgada para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, director de esta tesis, por la orientación, el conocimiento transmitido, la supervisión continua y sobre todo por la motivación y apoyo recibido durante todo el tiempo que duró el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Alejandro Ávila Ortega por sus observaciones y comentarios a este trabajo y por las facilidades otorgadas para realizar diversas pruebas experimentales en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería Química.

Al Dr Juan Valerio Cauich Rodríguez, Dr. Rolando Ríos Soberanis y Dr. Cristian Carrera Figueiras por sus acertadas sugerencias, correcciones y observaciones oportunas para la terminación de esta tesis.

A la M.C. María Isabel Loría B. por el valioso apoyo técnico recibido dentro del laboratorio.

A la Dra. Yamile Pérez, a la M.C. Alejandra Gutierrez, y M.C. Rita Sulub y al IQI Gabriel Rosado por su contribución en conocimientos, apoyo y amistad iniciada en este tiempo en el laboratorio.

Al M.C. Ángel Trejo Irigoyen por las sugerencias y apoyo recibido en un punto específico en la realización de esta investigación.

A la Q.I. Mónica Campos por su apoyo en los laboratorios de la FIQ-UADY, además de la amistad surgida en este tiempo.

A mis compañeros y amigos del CICY: Sol, Nancy, Omar, Joel, Jhonny, Marcial por la amistad compartida y el ánimo recibido durante todo este tiempo.

Contenido

Contenido.....	i
Listado de Tablas.....	iii
Listado de Figuras.....	iv
Resumen.....	1
Abstract.....	2
Introducción.....	3
Hipótesis.....	5
Objetivos.....	5
Objetivo general.....	5
Objetivos específicos.....	5
Capítulo 1. Antecedentes.....	6
1.1 Características del hidrógeno.....	6
1.2 Técnicas de separación de gases.....	8
1.3 Membranas de separación.....	9
1.4 Membranas poliméricas.....	11
1.4.1 Membranas porosas.....	12
1.4.1.1 Mecanismo de difusión de gases.....	12
1.4.2 Membranas no porosas o densas.....	14
1.4.2.1 Mecanismo de difusión de gases.....	15
1.5 Membranas de transporte facilitado.....	21
1.6 Membranas para sistemas H ₂ /CO ₂	26
1.7 Propiedades y características del poli (alcohol vinílico) y poli(ácido acrílico)	28
1.8 Modificación de propiedades de polímeros.....	31
Capítulo 2. Parte Experimental.....	34
2.1 Materiales.....	34

2.2 Preparación de la membrana PVA.....	34
2.3 Preparación de la membrana PAA-PVA.....	35
2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	35
2.5 Medición del ángulo de contacto.....	36
2.6 Termogravimetría.....	36
2.7 Polimerización por plasma de AA.....	37
2.8 Espectroscopia de infrarrojo.....	38
2.9 Capacidad de intercambio iónico.....	38
2.10 Preparación de la solución del portador.....	39
2.11 Concentración del portador en la membrana.....	40
2.12 Determinación de la permeabilidad.....	40
2.13 Parámetros de transferencia de masa.....	42
Capítulo 3. Resultados y Discusiones.....	43
3.1 Estructura de la membrana PVA.....	43
3.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	44
3.3 Medición del ángulo de contacto.....	45
3.4 Polimerización por plasma.....	46
3.5 Membranas PAA-PVA.....	49
3.6 Calorimetría diferencial de barrido de membranas PAA-PVA.....	49
3.7 Análisis termogravimétrico.....	51
3.8 Capacidad de intercambio iónico.....	52
3.9 Concentración de portador en la membrana.....	53
3.10 Pruebas de permeación.....	57
Capítulo 4. Conclusiones.....	59
4.1 Conclusión general.....	59
4.2. Recomendaciones.....	60
Referencias.....	61

Lista de figuras

Fig. 1	Esquema de la separación de gases mediante una membrana	9
Fig. 2	Tipos de flujos observados en membranas porosas	14
Fig. 3	Mecanismo Solución-Difusión	16
Fig. 4	Membrana de soporte líquido	25
Fig. 5	Esquema del transporte a través de membranas con portador fijo.	25
Fig. 6	Estructura del PVA	29
Fig. 7	Estructura del PAA	31
Fig. 8	Reactor para polimerización por plasma	37
Fig. 9	Celda de permeación	41
Fig. 10	Membranas PVA a 30,50 y 70°C	43
Fig. 11	Membranas con tratamiento de plasma de AA	47
Fig. 12	Desprendimiento de PPAA polimerizado	48
Fig. 13	FTIR de membrana PVA pura y con tratamiento	49
Fig. 14	TGA de mezclas PAA-PVA	52
Fig. 15	Absorción de sol. EDA 2%	54
Fig. 16	Absorción de sol. EDA 5%	54
Fig. 17	Absorción de sol. EDA 10%	55
Fig. 18	EDA+ retenida por cada membrana	56
Fig. 19	Efecto del IEC y EDA+ retenida	57

Lista de Tablas

Tabla 1	Concentración de mezclas PAA-PVA	35
Tabla 2	Tratamientos a membranas PVA en reactor de plasma	38
Tabla 3	Propiedades térmicas y grado de cristalinidad de la membrana PVA	44
Tabla 4	Ángulo de contacto de membranas PVA	45
Tabla 5	Temperatura de transición vítrea de membranas de mezclas PAA-PVA	50
Tabla 6	CII de mezclas PAA-PVA	51
Tabla 7	Resultados de permeación de membrana PAA20%	57
Tabla 8	Factor de separación H ₂ /CO ₂	58

Resumen

Las membranas de transporte facilitado ofrecen un atractivo método para alcanzar alta selectividad manteniendo una alta permeabilidad en la separación de gases. Este tipo de membrana combina el mecanismo de transporte por difusión con una reacción reversible de un componente de la alimentación con un reactivo-portador localizado dentro de la membrana.

En este trabajo se preparó una membrana de intercambio iónico de polimerización por plasma de ácido acrílico (PPAA) sobre una membrana de poli(alcohol vinílico), (PVA). También se prepararon membranas con mezclas de poli(ácido acrílico) poli(alcohol vinílico) PAA-PVA a diferentes concentraciones de PAA (20, 25 y 30%p). El portador utilizado fue etilendiamina (EDA).

Dependiendo de las condiciones de proceso de la polimerización por plasma, se obtuvieron desde membranas funcionalizadas hasta películas depositadas de polímero por plasma de poli(ácido acrílico) (PPAA) sobre la membrana de PVA; sin embargo, se observó el desprendimiento de la capa de PPAA depositada, a causa de la ausencia de enlaces químicos entre ellas. La capacidad de intercambio iónico de las membranas de mezclas fue de 5.6, 7.6 y 8.1 mmol/gr para las membranas de 20%, 25% y 30% respectivamente. Estas membranas muestran alta capacidad de hinchamiento y absorción de soluciones acuosas. La cantidad de etilendiamina retenida en la membrana aumentó con la concentración de PAA.

La prueba de permeación a volumen constante para corrientes de CO₂ e H₂ puras, indica que a una presión de 35 mm de Hg en la sección de aguas abajo y un diferencial de presión transmembrana de 1520 mm de Hg, no es posible medir la capacidad de los portadores para el transporte facilitado debido a que predomina el transporte del gas en forma difusiva.

Abstract

Facilitated transport membranes provide an attractive way to achieve high permeability as well as high selectivity in gas separation. This type of membrane combines the mechanism of transport by diffusion with a reversible reaction with a specific gas at the feed with a reagent located inside of the membrane, called a carrier.

In this work, an ion exchange membrane was prepared by plasma polymerization of acrylic acid (PPAA) on a poly(vinyl alcohol) (PVA). In addition, membranes from blends of PAA-PVA were prepared at different concentrations of PAA (20, 25 and 30 wt%). The carrier used was ethylene diamine (EDA).

Depending on the plasma polymerization process conditions, functionalized membranes were obtained with PPAA deposited on the PVA membrane, however, it was noted that the PPAA deposited layer detached from PVA, due to the absence of chemical bonding between them.

The ion exchange capacity of the membranes from blends was 5.6, 7.6 and 8.1 mmol/g for the membranes 20% wt/wt, 25% wt/wt and 30%wt/wt respectively. These membranes show high swelling capacity and absorption of aqueous solutions. The amount of ethylenediamine retained in the membrane increases with PAA concentration.

At a pressure of 35 mm of Hg in the downstream section and a transmembrane differential pressure of 1520 mm of Hg, it was not possible to measure the capacity of the carriers for the facilitated transport due to a predominant gas transport in the diffusive form.

Introducción

En los últimos años se ha registrado un aumento en la población mundial, las estimaciones más recientes de la Naciones Unidas indican que para el año 2025 será de 8.500 millones de personas¹. Por ello, existe una creciente demanda en la generación de energía para mejorar y mantener los estándares de vida en los países desarrollados y en los países en desarrollo. La producción de energía a partir de la quema de los combustibles fósiles, producen cantidades importantes de emisiones de gases contaminantes, ante tal situación, es de suma importancia encontrar alternativas para la generación de energía².

Actualmente, el hidrógeno se perfila como la solución más probable al problema de almacenamiento energético. Se inicia por ello la denominada era del hidrógeno. La transición hacia esta era no será repentina sino paulatina. El hidrógeno posee el potencial para convertirse en un componente clave de los sistemas energéticos sostenibles y renovables del futuro. Puede ser considerado como una forma de almacenar las energías renovables, y ser generado en cualquier parte del planeta con los recursos disponibles del lugar y finalmente ser utilizado como un combustible en el hogar o en el transporte. Aunque esta alternativa aun tiene barreras económicas, científicas y tecnológicas para su implementación, los avances recientes en la producción, almacenamiento y uso ofrecen una promesa considerable para romper las barreras actuales².

Actualmente, cerca del 50% del hidrógeno producido se hace vía corrientes de reformado de gas natural. La corriente de productos de reformado, está compuesto principalmente de dióxido de carbono e hidrógeno² (73.9% H₂, 17.7% CO₂) Al separar estos gases, además de disponer del hidrógeno, se logra la captura y secuestro del dióxido de carbono, que es un gas causante del efecto invernadero. Existen diferentes técnicas de separación de estos gases, siendo el uso de membranas poliméricas una opción potencial debido a la aplicación mínima de energía para su proceso.³

Debido a las características particulares del gas hidrógeno, principalmente su diámetro cinético, se recomienda el uso de membranas selectivas al dióxido de carbono, como son las membranas de transporte facilitado, las cuales exhiben una alta permeabilidad y alta selectividad comparada con las membranas poliméricas convencionales. Este tipo de membranas poseen un reactivo portador el cual reaccionará con el componente que se desea permear. Sin embargo, este portador es susceptible a perderse durante la operación de la membrana en el sistema de permeación. Una alternativa para contrarrestar este problema es el uso de membranas con alta capacidad de intercambio iónico para mantener al portador dentro de la membrana por las fuerzas electrostáticas que se darán lugar en el sistema⁴.

El material, la configuración y la ruta de preparación de la membrana, son conceptos claves en el éxito de esta tecnología. Se ha investigado un amplio intervalo de materiales, obteniéndose diferentes mejoras a lo largo del tiempo⁴.

En este trabajo se presenta la preparación de una membrana de poli (alcohol vinílico) injertado con ácido acrílico mediante una polimerización por plasma. Se presenta también la preparación de membranas de mezclas de poli(ácido acrílico) poli(alcohol vinílico). Estas membranas fueron evaluadas para el transporte facilitado del dióxido de carbono con etilendiamina como portador. Se obtuvieron valores de permeabilidad para corrientes puras de dióxido de carbono e hidrógeno.

Hipótesis

La membrana de transporte facilitado de polimerización por plasma de poli(alcohol vinílico)-injerto-poli(ácido acrílico), (PVA-i-PPAA) conteniendo etilendiamina como portador, mostrará alta selectividad y permeabilidad al CO₂ cuando fluye a través de ella una corriente de H₂/CO₂.

Objetivos

Objetivo general

Determinar la capacidad de separación de una corriente de H₂/CO₂ en sus componentes utilizando una membrana polimérica híbrida de transporte facilitado.

Objetivos específicos

- Preparar y caracterizar la membrana PPAA-i-PVA.
- Preparar mezclas de poli(ácido acrílico) (PAA) y PVA a concentraciones de 20, 25 y 30% p/p de PAA y determinar su viabilidad para mantener el portador.
- Obtener los parámetros del transporte de gases H₂ y CO₂ de la membrana de transporte facilitado PAA-PVA.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Características del hidrógeno

El hidrógeno es el gas con el diámetro cinético más pequeño en la naturaleza, por lo que puede difundirse a través de materiales considerados impermeables a otros tipos de gases. Al ser una molécula pequeña tiene una baja solubilidad a la vez de una alta difusividad. Es el elemento más abundante en la naturaleza aunque generalmente se encuentra combinado con otros elementos, formando compuestos como el agua o combustible fósil como el gas natural⁵.

El hidrógeno es más ligero que el aire y que el vapor de gasolina, se expande a una velocidad casi seis veces mayor que el gas natural, lo que significa que cuando se libera, se levanta y se dispersa rápidamente. El hidrógeno es inodoro, incoloro e insípido por lo que es imperceptible por los sentidos humanos. Por estas razones, los sistemas de hidrógeno están diseñados con ventilación y detección de fugas. No es tóxico, en comparación con los combustibles del petróleo que son asfixiantes y peligrosos para los humanos. Tiene el segundo punto de ebullición más bajo de todas las sustancias (-253°C a presión atmosférica), posee una temperatura crítica de -240°C, la cual es menor que cualquier otro gas que contienen las corrientes de las diferentes fuentes de hidrógeno⁶.

Al utilizarse como fuente energética presenta ventajas, comparado con los combustibles actuales, presenta un poder calorífico cerca de tres veces superior a la gasolina y gas natural. (120 MJ/kg de hidrógeno, 43 MJ/kg de gasolina y 38 MJ/kg del gas natural)⁶. Su uso como combustible supone una independencia energética de todos los países en el mundo, pues es una fuente energética disponible mediante la electrólisis del agua y siguiendo el carácter de energía limpia, se puede utilizar energía proveniente de sistemas eólicos o solares

aprovechables en cada región. Al no contener carbono o azufre, se reduce la emisión de gases causantes del efecto invernadero cuando se quema o se usa electroquímicamente en una celda de combustible⁵.

El hidrógeno es conocido como un portador de energía secundario en lugar de una fuente de energía primaria, por lo que es necesaria la aplicación de energía adicional para extraerlo del agua, gas natural, o de otro compuesto que lo contenga, como: gasolina, gas carbón, metanol, propanol, gases de relleno sanitario, biomasa, gases de digestor anaerobio, entre otros combustibles. Sin embargo, a corto y mediano plazo, la producción de hidrógeno a partir de gas natural parece ser la mejor opción para alcanzar una transición gradual hacia una economía basada en hidrógeno, dado que se puede aprovechar la infraestructura actual⁵.

El gas natural contiene principalmente metano (CH₄) que mediante una reacción de reformado produce una corriente de combustibles, llamada gas de síntesis (reacción 1). Para una conversión completa la relación H₂/CO después del reformado con vapor es 3:1. Sin embargo, para la síntesis de subproductos esta relación se ajusta según sea el caso. A nivel industrial, el ajuste de la relación H₂/CO hasta un valor adecuado, se lleva a cabo por medio de la reacción de desplazamiento con vapor, en inglés *wáter gas shift* (WGS) en la que se producen dióxido de carbono e hidrógeno (reacción 2). Las reacciones que se originan son las siguientes:



Reacción completa:



Las condiciones de operación de las reacciones de reformado y de desplazamiento con vapor pueden variar ligeramente, pudiendo incluso llevarse a

cabo cada una de ellas en varias etapas, en función del producto final. En la producción de hidrógeno a partir de gas natural, la etapa de reformado se realiza entre 700 y 1000°C, siendo los catalizadores más empleados a nivel industrial los basados en níquel (habitualmente, Ni/Al₂O₃). En general los metales nobles muestran mejor actividad catalítica y resistencia a la desactivación, pero se usan los catalizadores basados en Ni debido a su menor costo⁷.

La reacción de desplazamiento con vapor se lleva a cabo habitualmente en dos etapas, la primera a alta temperatura, entre 350 y 450°C, sobre un catalizador de óxido de hierro/óxido de cromo, y una segunda etapa a baja temperatura, 200 a 250°C, sobre un catalizador de cobre.

La composición de la corriente de productos de un reactor típico de alta temperatura es 73.9% H₂, 17.7% CO₂, 6.9% CH₄, y 1.0% CO². La purificación del hidrógeno equivale a un proceso de remoción del dióxido de carbono.

1.2 Técnicas de separación de hidrógeno

Actualmente el hidrógeno es purificado por uno o la combinación de alguno de los siguientes procesos³:

Adsorción por cambios súbitos de presión (PSA). Basado en el principio de adsorción física sobre lechos sólido porosos que se presurizan y despresurizan de forma alternada, consiguiendo así, el flujo de gas deseado.

Destilación fraccional /criogénica. La mezcla gaseosa se licua mediante la disminución de la temperatura y cambios de presión, para su posterior separación en una columna de destilación.

Membrana de separación: Basada en la capacidad de transportar un componente con mayor facilidad que otro.

Las primeras dos técnicas son disponibles comercialmente, sin embargo, necesitan una alta demanda de energía para una separación y purificación adecuada. La tercera técnica es considerada las más prometedoras, debido a su bajo consumo de energía, su capacidad de operar bajo una amplia variedad de condiciones manteniendo una adecuada eficiencia, y el proceso de separación se puede llevar de manera continua, además es un proceso amigable al ambiente.

1.3 Membranas de separación de gases

Una membrana se puede definir esencialmente, como una barrera selectiva, que separa dos fases y restringe el transporte de algunos componentes de una mezcla. En la Figura 1, se muestra un esquema de la separación de dos gases a través de una membrana.

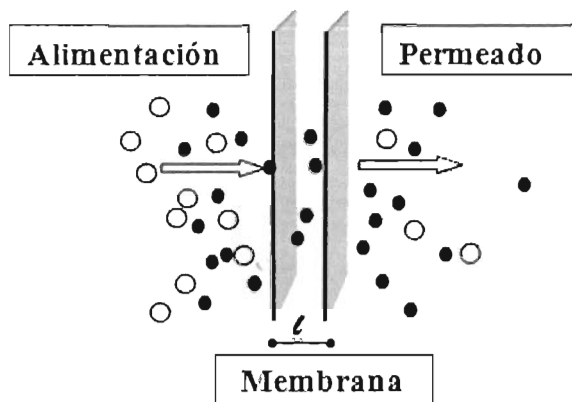


Fig. 1. Esquema de la separación de gases mediante una membrana

El sistema consiste de una corriente de alimentación, la cual entra al sistema, una corriente de salida llamada permeado y la membrana, que es el elemento separador. La corriente de alimentación menos la corriente de permeado es

llamada "retenido", comúnmente es eliminado del sistema por un gas de barrido. La membrana, puede ser homogénea o heterogénea; simétrica o asimétrica en su estructura; sólida o líquida, puede llevar una carga o ser neutra. La fuerza motriz es un diferencial, ya sea de presión, potencial eléctrico o concentración.

La elección apropiada de una membrana se determina por el objetivo específico de su uso, ya sea retiro de partículas, reducción de dureza o purificación del agua, separación de gases de corrientes específicas, entre otros. Cada aplicación involucra un número diferente de procesos físicos y químicos dependiendo del material y diseño de la membrana, es decir, el fundamento de operación de cada sistema dependerá esencialmente de las diferencias en las propiedades físico-químicas de las sustancias implicadas. Algunas de estas propiedades son densidad, solubilidad, volatilidad, geometría molecular, relación carga/masa, entre otras.

El éxito en el proceso de separación de gases basados en membranas poliméricas depende fundamentalmente de las propiedades de transporte de gases que presente el material polimérico de la membrana⁸.

De acuerdo a su composición las membranas se pueden clasificar en:

- Inorgánicas: Pueden ser metálicas o cerámicas basadas en óxidos metálicos. Son estables térmica y químicamente, son resistentes a las diferencias de presión y son inertes a la degradación biológica. Las membranas cerámicas tiene una elevada resistencia a los disolventes por lo que es posible utilizarlas para separación de fluidos no acuosos en condiciones extremas. Algunos inconvenientes son su fragilidad y el costo debido al alto aporte energético requerido para su preparación.
- Orgánicas o Poliméricas: pueden adoptar con relativa facilidad diferentes formas físicas, es decir se tiene un cierto control sobre las configuraciones

moleculares del polímero, además se pueden seleccionar aquellos materiales más interesantes para diseñar una membrana determinada.

Para cada categoría, las propiedades y características de rendimiento son específicas para el material específico. A continuación detallaremos sobre las membranas poliméricas.

1.4 Membranas Poliméricas

En principio, todos los materiales poliméricos que forman películas suficientemente finas se consideraban aptas para utilizar como membranas. El avance científico que impulso grandemente hacia la industria de gran escala el uso de membranas poliméricas, fue el desarrollo de membranas compuestas, en las cuales una capa delgada selectiva es unida a una capa gruesa no selectiva y menos costosa que funciona como soporte mecánico. Las membranas poliméricas comerciales como el poliéter sulfona, policarbonato y poli(dimetilsiloxano) estuvieron disponibles para aplicaciones en gases a finales de 1970⁹. Desde entonces se ha encontrado un gran número de aplicaciones en la separación de oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono a bajas temperaturas, menores de 100°C, debido a la baja estabilidad térmica de los materiales poliméricos. La separación de gases basados en membranas tiene una ventaja sobre los métodos de separación convencional debido al bajo costo de capital y una alta eficiencia, sin embargo pocas membranas poliméricas disponibles comercialmente poseen alta permeabilidad y alta selectividad⁴.

Una membrana de separación de gases ideal será la que presente una alta permeabilidad a la vez que mantenga una alta selectividad. Esto es un desafío para las membranas convencionales.

La permeabilidad de los gases a través de membranas poliméricas puede estar influenciada por varios factores estructurales de la cadena polimérica, tales como la composición química de la cadena principal, la longitud y tamaño de las cadenas laterales, la conformación, la polaridad, las interacciones intra e intercadenas, la cristalinidad, la temperatura de transición vítrea, entre otras¹⁰. Estos factores influyen en la estructura microscópica de la membrana. En este sentido las membranas están clasificadas como porosas o no porosas (densas).

1.4.1 Membranas Porosas

Se clasifican de acuerdo al tamaño del poro: *nanoporos* para tamaños menores a 1 nm, *microporos* para tamaños entre 1-2 nm, *mesoporos* para un intervalo entre 2 y 50 nm y *macroporos* para tamaños mayores a 50 nm. En este tipo de membranas, es la estructura porosa y no la naturaleza del polímero lo que determina el tipo de transporte que se puede ejercer y lo que decidirá su grado de selectividad. Los parámetros estructurales más importantes son: la medida de los poros, distribución y estructura. Igualmente importante, es la temperatura y la presión de la alimentación.

1.4.1.1 Mecanismos de difusión de gases

Los diferentes regímenes de transporte están caracterizados por el número de Knudsen⁹ N_{Kn} , el cual relaciona la trayectoria libre media de las moléculas del gas i (λ_i) con el diámetro promedio del poro de la membrana (d_0) mediante la ecuación 4.

$$N_{Kn} = \frac{\lambda_i}{d_0} \quad 4)$$

Si el diámetro del poro de la membrana es grande comparado con la trayectoria libre media de la molécula del gas, es decir $N_{Kn} < 0.001$, el flujo de gas es gobernado por la ecuación de Poiseuille para *flujo viscoso a través de capilares*. Sin embargo, con este mecanismo no se presenta la selectividad entre los componentes, ya que la selectividad requiere un mecanismo que tome en cuenta las características individuales de cada componente.

Si la trayectoria libre media es mucho más grande que el radio del poro de la membrana, es decir $N_{Kn} \gg 100$, las moléculas del gas chocan con más frecuencia con las paredes del poro que con las otras moléculas de la corriente. Este flujo es llamado "*Flujo molecular libre o Flujo Knudsen*". En este tipo de flujo, la interacción entre las moléculas permeadas y la superficie de los poros es un intercambio de impulsos en las colisiones. La adsorción y desorción se consideran en equilibrio y los efectos de la difusión superficial son despreciables. A medida que el diámetro del poro de la membrana se aproxima a las dimensiones de las moléculas del permeado, estas suposiciones ya no son válidas y las interacciones entre el permeado y la superficie del poro comienzan a ser factores significativos en la determinación del flujo.

En el flujo de Knudsen para una mezcla de gases, un componente con alto peso molecular y alta polaridad, tenderá a ser preferentemente absorbido sobre la superficie de los poros, esto incrementará la velocidad de permeación de los componentes adsorbidos debido a la aparición de un nuevo tipo de flujo: *difusión superficial*, adicional al flujo de difusión de Knudsen. La selectividad aumenta, ya que la especie adsorbida puede reducir sustancialmente el espacio disponible del poro para la difusión de otros componentes, particularmente si el tamaño de poro es dos o tres veces el diámetro cinético de la especie adsorbida. Los efectos superficiales, como la adición de grupos funcionales pueden promover la adsorción. Si la adsorción continúa más allá de una monocapa se da lugar a la *condensación capilar*. Los poros pueden llegar a ser bloqueados con el

condensado y la difusión de los otros gases de la alimentación será impedida, incrementando así, su selectividad.

Cuando el diámetro del poro se aproxima al diámetro de las moléculas que intentan pasar a través una membrana porosa, se presenta el flujo llamado “*Tamizado molecular*”. Los tamices moleculares son materiales con tamaños de poro de dimensiones moleculares, dentro los cuales, despreciando efectos superficiales, la selectividad es función del tamaño molecular. Las especies moleculares de menor tamaño presentan las mayores velocidades de difusión. El transporte del gas permeado es debido a la difusión y adsorción del gas dentro de los poros y en la superficie de los poros. Un esquema de estos flujos en membranas porosas se presenta en la figura 2.

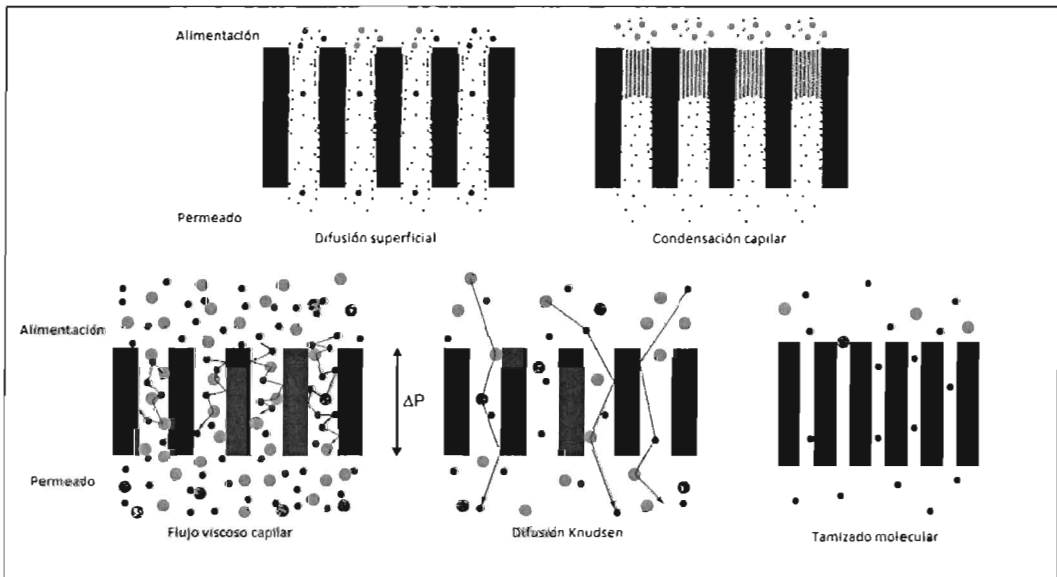


Fig. 2. Tipos de flujos observados en membranas porosas

1.4.2 Membranas No Porosas o densas

La estructura no porosa se relaciona con los espacios no continuos presentes en la matriz de la cadena del polímero (zona amorfa), pues a través del movimiento natural de las cadenas, se crean pasadizos, y por lo tanto, el transporte se basa en el flujo a través de éstos. De esta manera, en las membranas densas, la naturaleza del polímero será el aspecto fundamental que regirá el transporte, ya que las propiedades de solubilidad y difusividad dependen del material de la membrana, de la naturaleza de los fluidos en contacto y de las posibles interacciones que pueden tener lugar. Con la capacidad de controlar la estructura química y las características de polímeros sintéticos, se abren nuevas posibilidades para mejorar el transporte a través de la membrana, y por ende lograr progresos en procesos de separación.

1.4.2.1 Mecanismo de difusión de gases en membranas no porosas

Para membranas poliméricas densas, el mecanismo de transporte se describe por el modelo *Solución-difusión*, como se muestra en la figura 3. Este mecanismo postula que la permeación ocurre a través de la: sorción, difusión y desorción de un gas permeante. La sorción involucra la disolución del gas en la superficie de la membrana en el extremo de alta presión. Posteriormente, el gas disuelto se difunde a través de la membrana. Esta es la etapa controlante de la velocidad de proceso, porque el gas debe esperar que debido al movimiento de las cadenas poliméricas, estas crean un espacio con el tamaño suficiente para que las moléculas del gas permeante realicen un salto. Y así, sucesivamente las moléculas llegan a la otra superficie de la membrana donde se produce la desorción. En polímeros semicristalinos, estos tres pasos toman lugar en la región amorfa, mientras que las entidades cristalinas actúan como barreras

impermeables. En la medida que el grado de cristalinidad aumente, la movilidad y la capacidad de absorción disminuirán dentro de la membrana.

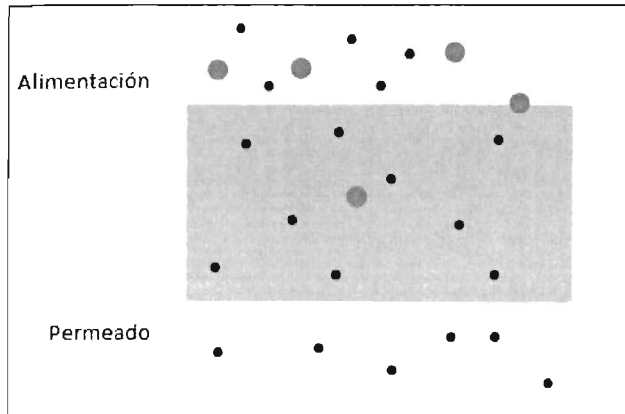


Fig. 3. Mecanismo solución-difusión

Son tres los parámetros fundamentales en este mecanismo que describen la capacidad de una membrana para transportar un gas. El primero es el coeficiente de permeabilidad (P), correspondiente al flujo del gas a través de la membrana, normalizada por el espesor y el gradiente de presión. El segundo es el coeficiente de difusión (D), que describe la facilidad con que un gas puede migrar a través de la membrana. El tercero es el coeficiente de solubilidad (S), el que describe termodinámicamente la cantidad de un gas que puede ser retenido por la membrana a una temperatura y presión dada. Por consiguiente, la velocidad de transferencia de masa depende del gradiente de concentración dentro de la membrana, la cual es directamente proporcional al gradiente de presión a través de la membrana, a la solubilidad, difusividad y espesor de la membrana.

Si se mantiene una diferencia de presión a través de la membrana, el gas se difunde a través de ella a una velocidad constante. Bajo condiciones de estado estacionario, el proceso de permeabilidad es descrito por la primera ley de Fick:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad 5)$$

Donde:

J : Flujo o la cantidad de gas difundiéndose a través de una unidad de área de membrana por unidad de tiempo ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

D : Coeficiente de difusión (cm^2/s)

C : Concentración de las moléculas penetrantes (g/cm^3)

x : Distancia en la dirección de difusión (cm)

El coeficiente de difusión o difusividad D , es una medida de la movilidad de la molécula penetrante. En general para un sistema polimérico, el coeficiente de difusión es función del tiempo y de la concentración de la especie penetrante y es regido por la segunda ley de Fick (en coordenadas rectangulares):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad 6)$$

Sin embargo, para muchos sistemas gas-polímero (O_2 , N_2 , H_2 y He en muchos polímeros vítreos a bajas presiones) D es independiente de C . Si D es una constante, la ecuación 5) puede ser integrada a través del espesor de la membrana para dar:

$$J = D \frac{(C_H - C_L)}{l} \quad 7)$$

Donde C_H y C_L son las concentraciones del gas en la parte superior e inferior de la membrana y l es el espesor de la membrana.

La concentración de equilibrio C de una especie permeada en un polímero se puede relacionar con la presión p a la que está sometida por:

$$C = S \cdot p \quad 8)$$

Donde S es el coeficiente de solubilidad e indica la concentración de gas que se solubiliza en la membrana cuando el sistema se encuentra a una presión determinada. El coeficiente de solubilidad es función de la temperatura y puede ser función de la presión (o de la concentración C). Si S es independiente de p (frecuentemente para el caso de concentraciones bajas de gas penetrante), entonces sigue la ley de Henry, es decir C es directamente proporcional a p . Entonces de la combinación de la ecuación 5) y 6) obtenemos:

$$J = DS \frac{(p_H - p_L)}{l} = \left(\frac{DS}{l} \right) \Delta p \quad 9)$$

Donde:

$$\Delta p: p_H - p_L$$

El producto DS es llamado coeficiente de permeabilidad (P) del gas en el material de la membrana, y de este modo, el transporte es referido como un mecanismo de solución-difusión. La permeabilidad es una propiedad del material polimérico, de la naturaleza de la especie permeante y la interacción entre la membrana y la especie permeante.

Para calcular la permeabilidad (P), solubilidad (S) y difusividad (D) en un sólo experimento se utiliza el método del tiempo de retraso ó Time-Lag⁸. El tiempo de retraso está definido como el intervalo de tiempo requerido para establecer un estado estacionario para que un gas pueda permear a través de una membrana. Este método combina la evaluación del transporte en estado estacionario con el análisis del estado transitorio inicial.

Para determinar el coeficiente de permeabilidad se debe considerar la velocidad de incremento de la presión en el estado estable, el volumen del gas en la

corriente de aguas abajo del sistema, el área y espesor de la película y la presión en la alimentación del sistema.

Esta técnica ha sido aplicada exitosamente a una amplia variedad de sistemas polímero-gas. De acuerdo a ella, la permeabilidad en estado estacionario se calcula a partir de la ecuación:

$$P = \frac{v l R^N}{A R T (p_1 - p_2)} \left[\frac{dp}{dt} \right] \quad 11)$$

Donde:

$p_2 \rightarrow 0$

p_1 : Presión manométrica en el compartimiento de aguas arriba (alimentación de la membrana)

v : Volumen del compartimiento de aguas abajo de la membrana (cm^3)

l : Espesor de la membrana (cm)

R^N : Volumen que ocupa un mol de gas en condiciones estándar ($22,415 \text{ cm}^3$ (STP)/mol)

A : Área de la membrana (cm^2)

R : Constante universal de los gases ideales ($6.236 \times 10^3 \text{ cm de Hg} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$)

T : Temperatura del sistema de permeación (K)

dp/dt : Pendiente en estado estacionario (cm de Hg/s)

P : Coeficiente de permeabilidad, (barrer = $1 \times 10^{-10} \left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \right]$)

El coeficiente de permeabilidad, (P) para un sistema dado polímero-permeante, es obtenido al incrementar el flujo de gas o vapor bajo un diferencial de presión a través de la membrana. Para medir el flujo de gas se utilizan métodos de concentración, de volumen o de presión de vacío.

La velocidad de flujo (F) a la cual un gas atraviesa una membrana puede ser escrita como:

$$F_i = \frac{P_i A \Delta p}{L} \quad 12)$$

Donde:

F : Flujo volumétrico de permeación en estado estable, $\frac{cm^3}{s}$ (STP)

L : Espesor de la membrana, cm

A : Área de permeación de la membrana, cm^2

Δp : Diferencial de presión a través de la membrana, cm de Hg

P_i : Coeficiente de permeabilidad del componente i , $Barrer = 1 \times 10^{-10} \left[\frac{cm^3(STP)cm}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg} \right]$

La capacidad que una membrana tiene para separar un gas de un par cualquiera de gases se denomina factor de separación, este se define para indicar la facilidad relativa para permear un gas A en comparación a otro B a través de la membrana. Es una medida de la capacidad de separación de los gases A y B en una membrana determinada⁸.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \chi \frac{S_A}{S_B} \quad 13)$$

Donde:

P_A y P_B : Coeficientes de permeabilidad de A y B respectivamente

$\frac{D_A}{D_B}$: Selectividad por difusión

$\frac{S_A}{S_B}$: Selectividad por solubilidad

Asumiendo la ausencia de interacciones entre molécula penetrante/molécula penetrante y molécula penetrante/polímero, y que la presión debajo de la membrana (aguas abajo) es mucho menor que la presión en la cara superior de la membrana (aguas arriba), esta selectividad provee una buena estimación del rendimiento para la separación de un par de gases⁸

Una alta permeabilidad permite disminuir el área requerida de la membrana, por tanto, disminuye el costo. Una selectividad alta se transmite en una alta pureza del producto.

1.5 Membranas de transporte facilitado

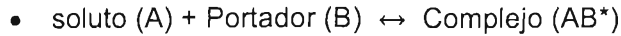
Estas membranas mueven solutos específicos de una región de alta concentración a una región de baja concentración. El mecanismo de transporte de estas membranas depende de una combinación de difusión y reacción química⁴. Esta combinación es responsable de la alta selectividad de la membrana, de sus flujos saturados independientes de la fuerza motriz y de la frecuente variación de flujos de los solutos.

Las características principales de estas membranas, son^{4, 11}:

- El flujo del soluto es más grande y más selectivo.
- A bajas concentraciones de soluto, el flujo varía linealmente con la diferencia de concentración, alcanzando un valor máximo, saturado, a concentraciones altas de soluto.
- El flujo de un soluto puede ser fácilmente envenenado o fuertemente influenciado por el gradiente de un segundo soluto.

La ecuación de continuidad para el mecanismo de transferencia de masa de las membranas de transporte facilitado es el siguiente¹²:

Sea la reacción:



$$\left. \begin{aligned} 0 &= D \frac{d^2 C_A}{dx^2} - r_{AB^*} \\ 0 &= D \frac{d^2 C_B}{dx^2} - r_{AB^*} \\ 0 &= D \frac{d^2 C_{AB^*}}{dx^2} + r_{AB^*} \end{aligned} \right\} 12)$$

Donde r_{AB^*} es la velocidad de formación del complejo dentro de la membrana. Para simplificar el análisis y centrar la atención en los efectos de la reacción soluto-portador se asume que todos los coeficientes de difusión de todas las especies en la membrana son iguales. Las ecuaciones anteriores están sujetas a las siguientes restricciones:

$$\begin{aligned} x = 0, \quad C_A &= C_{A0} \\ x = l, \quad C_A &= C_{Al} \\ \frac{1}{l} \int_0^l (C_B + C_{AB^*}) dx &= \bar{c} \end{aligned}$$

Donde:

\bar{c} : Concentración promedio del portador en la membrana.

0 y l: Denotan los dos extremos de la membrana.

Para lograr un resultado completo de las ecuaciones se requieren condiciones adicionales, dependiendo del comportamiento del portador en la membrana¹³.

De acuerdo al tipo de portador, las membranas de transporte facilitado se clasifican en:

- Membranas de portador móvil o membranas líquidas, donde el portador puede difundirse libremente a través de la membrana.

- Membranas de portador fijo, donde el portador es inmovilizado dentro de la matriz de la membrana y tiene poca movilidad alrededor de su posición de equilibrio.

Los portadores móviles reaccionan con el componente permeado en la interface de alimentación, formando el complejo portador-permeado. El complejo se difunde a través de la membrana. Se da lugar una reacción de descomposición del complejo en la interface del permeado y ocurre una desorción de las especies.

Después de completar este ciclo, el portador se difunde de nuevo a la interface de alimentación para formar otro complejo. A baja presión parcial de alimentación, la solubilidad de las especies en la fase líquida es incrementada por la presencia del portador. A alta presión parcial, todos los sitios reactivos del portador, serán ocupados por la especie permeante, alcanzando así, condiciones de saturación.

La membrana líquida más simple consiste en una fase orgánica que contiene al portador, situado entre dos fases acuosas. Una fase acuosa contiene el compuesto a ser separado (fase de alimentación) mientras la otra fase acuosa recibirá los otros compuestos que permean la membrana (fase de permeado). Estas membranas presentan dos problemas: pérdida de disolvente y pérdida o degradación de portadores. La pérdida de disolvente es causada por su evaporación, especialmente a alta temperatura o a su permeación a través del soporte debido a una alta presión transmembrana. La pérdida del portador ocurre cuando la solución del portador es forzada a permear a través del soporte, la degradación del portador es debido a la reacción irreversible del portador con impurezas en la corriente de alimentación^{14, 15}

La membrana de soporte líquido (figura 4) es la más atractiva para separaciones industriales que involucran solutos gaseosos o líquidos, esta consiste de un soporte microporoso conteniendo una fase líquida impregnada con el portador. El líquido es mantenido dentro de los poros del soporte por fuerzas capilares, por lo

que se debe tener precaución para no exceder una presión máxima de operación. Además estas membranas tienen la desventaja de la degradación debido a la evaporación de la solución del portador.

Uno de los métodos para prevenir esta degradación es el uso de una membrana de intercambio iónico como soporte. Le Blanc¹⁴, reportó por primera vez el transporte facilitado de CO₂ y C₂H₄ usando membranas de intercambio iónico. Se utilizó un portador catiónico monoprotonado (EDAH⁺) inmovilizado por fuerzas electrostáticas, las cuales fueron consideradas para prevenir el desgaste del portador. El mecanismo de transporte en este tipo de membranas es diferente al de una membrana de portador móvil común. En la membrana de intercambio iónico el complejo se mueve por interacciones electrostáticas con los sitios iónicos en la matriz de la membrana. Esta interacción con los sitios iónicos, usualmente provoca una menor movilidad del complejo, la movilidad está relacionada con el contenido de agua de la membrana¹⁶. La morfología, la capacidad de intercambio iónico y la distribución de los sitios iónicos, también afectan la movilidad.

El portador es introducido a la membrana por medio de una solución acuosa, es deseable tener una membrana con gran capacidad para hincharse para retener la solución. Una alta concentración de sitios iónicos ayuda a prevenir la pérdida del portador iónico^{16, 17}.

Una membrana de intercambio iónico, altamente hinchada, obtenida por injerto de ácido acrílico sobre un sustrato microporoso de polietileno, usando una polimerización por plasma es útil como soporte para el transporte facilitado de CO₂ con etilendiamina monoprotonada como portador¹⁶. Las membranas presentaron una alta capacidad de intercambio iónico y un alto contenido de agua, por lo que la velocidad de permeación y la selectividad al CO₂ mostraron resultados altamente favorables. La etilendiamina monoprotonada, es usualmente usada como portador iónico debido a su alta capacidad de intercambio.

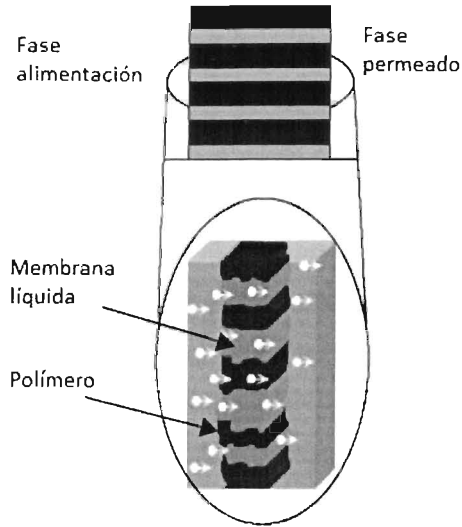


Fig. 4 Membrana de soporte líquido

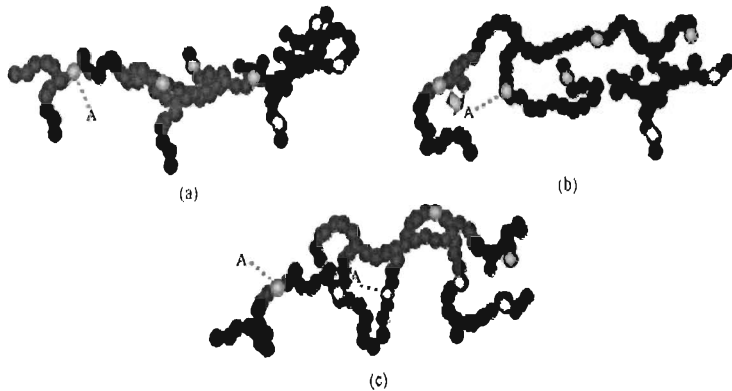


Fig. 5 Esquema del transporte a través de membranas con portador fijo. El permeado es unido a un sitio sobre el esqueleto polimérico (5a). Las cadenas se reordenan y dos sitios reactivos intercambian permeante entre ellos (5b). Un nuevo reordenamiento configuracional une otros dos sitios y el permeado salta de nuevo (5c)

Las membranas de portador fijo fueron propuestas como una alternativa al uso de membranas líquidas. La membrana de portador fijo puede ser una membrana de

intercambio iónico en la cual el portador es anclado a un contra-ión situado en el esqueleto del polímero. El mecanismo más aceptado para explicar el transporte a través de esta membrana está basado en la transferencia del permeado de cadena a cadena, saltando de un sitio a otro debido a movimientos térmicos de la matriz del polímero¹⁶ (figura 5): Las moléculas del permeado son unidas a un sitio sobre el esqueleto polimérico (5a), las cadenas se reordenan debido a fluctuaciones térmicas y dos sitios reactivos se acercan lo suficiente para intercambiar permeante entre ellos (5b). Un nuevo reordenamiento configuracional une otros dos sitios y el permeado salta de nuevo (5c). El primer sitio no ocupado puede ahora, reaccionar con una nueva molécula permeante. El polímero debe tener bajas barreras de rotación para proveer suficiente movimiento segmental de las cadenas. Por ello, se recomienda el uso de polímeros hidrofílicos o el uso de un agente de hinchamiento. El transporte sólo puede ocurrir si dos sitios son suficientemente cercanos, esto requiere una concentración de portador limitada, bajo la cual el transporte facilitado no puede ocurrir.^{19, 20, 21}

Matsuyama et al²² aplicó la tecnología de plasma para introducir grupos funcionales deseados, y así, obtener membranas que sean permeables y selectivas al CO₂ sobre otros gases como CH₄ y N₂. Sin embargo ninguna de estas membranas ha sido comercializada, debido a sus problemas de inestabilidad y a sus limitaciones para el escalamiento²³.

1.6 Membranas para sistemas H₂/CO₂

En las membranas selectivas al hidrógeno, se busca explotar la alta difusividad del hidrógeno, al mismo tiempo que se minimizan los efectos de la baja solubilidad. El uso de polímeros entrecruzados es una reciente metodología usada para mejorar el rendimiento de las membranas poliméricas, el entrecruzamiento aumenta la

selectividad al hidrogeno, al menos 10 veces que su correspondiente polimero no entrecruzado.²⁴

Las membranas selectivas al dióxido de carbono o de rechazo de hidrógeno utilizan la alta capacidad de sorción de los otros gases para sobrepasar la preferente selectividad del hidrogeno molecular causado por su pequeño tamaño.⁹ Los polímeros hulosos, como el polidimetilsiloxano, han demostrado que reducen la difusión selectiva, pues, la alta movilidad de las cadenas incrementa la difusividad de todas las especies gaseosas.⁸ Las moléculas más grandes se benefician de esta movilidad, provocando una reducción en la difusión selectiva del hidrógeno, este efecto no se observa en polímeros semicristalinos debido a la poca movilidad de las cadenas, evitando así, la reducción de la difusión selectiva del hidrógeno.

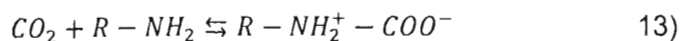
Otra técnica empleada en las membranas de rechazo, es incrementar la solubilidad selectiva. La incorporación de grupos polares, como el poli(óxido de propileno),²⁵ poli(éter-éster)⁴ o poli(éter- uretano)¹¹ proporcionan una mejora para solubilizar moléculas polarizables de la corriente de alimentación, como el CO, CO₂ y los NO_x, mientras las moléculas no polarizables, como el H₂, no experimentan este incremento en la solubilidad.

Para membranas basadas en el mecanismo de transporte solución-difusión es un desafío alcanzar altas selectividades de CO₂, debido a que el hidrógeno tiene mayor coeficiente de difusividad que el dióxido de carbono. Las selectividades reportadas para estas membranas usualmente son menores a la unidad.²⁶ Muchas membranas poliméricas que exhiben altas permeabilidades por lo general presentan bajas selectividades y viceversa. Robeson²⁷ ha reportado un límite máximo (*upper bound*) graficando el logaritmo del coeficiente de permeabilidad contra la selectividad ideal para varios polímeros vítreos y elastoméricos.

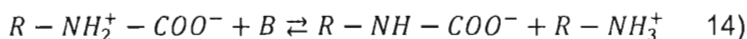
Las membranas de transporte facilitado selectivas al CO₂ tienen el potencial de obtener H₂ de alta pureza, se incluyen dentro de este tipo las membranas de

soporte líquido, membranas de intercambio iónico, membranas con portadores reactivos unidos en la matriz de la membrana.

Aplicaciones y descripción del transporte facilitado de CO₂ aparece ampliamente en literatura, entre ellas, destaca el uso de aminas como especie portadora.^{16, 23, 28, 29} En este tipo de membranas, la reacción que provoca el transporte de CO₂ sigue el mecanismo de reacción de zwitterion, propuesto primero por Caplow y luego reintroducido por Danckwerts.²⁸ Primero el CO₂ reacciona con la amina para formar un zwitterion, como un intermediario:



El zwitterion es desprotonado por una base (B), para formar un ion carbamato



La base puede ser una molécula de agua, de amina o una molécula con un grupo OH. Cuando en el medio están presentes todas estas moléculas, la cinética y por consiguiente el mecanismo de transferencia de masa se vuelve complejo.

1.7 Propiedades y características del poli(alcohol vinílico) y poli(ácido acrílico)

El poli(alcohol vinílico) (PVA), representado en la figura 6, es un polímero sintético de gran flexibilidad y resistencia, proveniente de la hidrólisis controlada del poli (acetato de vinilo). Dependiendo de la cantidad de grupos acetato que sean hidrolizados, el PVA se clasifica comercialmente como de alta (~99%), media (~88%) y baja (~78%) hidrólisis, siendo este el porcentaje molar de las unidades repetitivas con grupos hidroxilo dentro de la totalidad de unidades repetitivas de la

cadena. El grado de hidrólisis es quizás la propiedad más importante del PVA que define su solubilidad en agua y su actividad superficial.

También resulta de importancia el peso molecular del polímero, el cual se suele relacionar con la viscosidad de las soluciones acuosas que forma, aunque evidentemente la viscosidad puede verse afectada por otros factores. Presenta una buena resistencia a disolventes orgánicos especialmente derivados de hidrocarburos, excepto con aquellos que pueden formar puentes de hidrogeno. Presenta excelentes propiedades para la formación de películas flexibles y con alta resistencia a la tracción. El agua y los alcoholes tienen un efecto plastificante sobre el PVA, pero el agua incrementa su elongación.³⁰

Los tratamientos térmicos ocasionan que la cristalinidad del PVA aumente, reduciendo con esto su solubilidad en agua. Sin embargo, se ha reportado que películas de poli(alcohol vinílico) totalmente hidrolizado, no pierden su solubilidad si el tratamiento térmico se mantiene por debajo de los 100°C.³⁰ Su principal uso se encuentra en la industria de adhesivos, pinturas y como coloide protector en polimerización en emulsión, aunque también se aplica frecuentemente en la fabricación de membranas, tubos flexibles, en la industria del automóvil, textil y farmacéutica.³¹

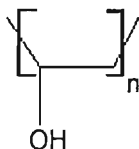


Fig.6. Estructura del PVA

El ácido acrílico o ácido propenoico fue sintetizado, en 1843, a través de la oxidación de la acroleína ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$). Su polimerización, que dió como resultado el poli(ácido acrílico), (PAA), se realizó por primera vez en 1872. A pesar de que se realizaron considerables investigaciones sobre las síntesis, química y

polimerización del ácido acrílico y sus correspondientes ésteres, fue hasta 1930 que los obstáculos técnicos de la manufactura y manejo de este monómero fueron resueltos; momento a partir del cual empezó el auge del poli (ácido acrílico) y sus derivados.

Los homo y copolímeros del ácido acrílico, son solubles en agua. Un polímero es soluble en agua cuando posee un número suficiente de grupos hidrófilos a lo largo de la cadena principal o de las cadenas laterales. La aplicación de estos polímeros está directamente relacionada con su estructura química, grupos funcionales presentes y masa molar. La masa molar del poli(ácido acrílico) es clave para determinar su uso específico en una determinada aplicación, los polímeros de masas molares inferiores a 2×10^3 g/mol se utilizan como secuestrantes y los que poseen masas molares entre 2×10^3 y 5×10^3 g/mol se utilizan como inhibidores de sarro, dispersantes de lodos, dispersantes en sistemas de enfriamiento, como "fillers" en materiales para pigmentos o en el recubrimiento del papel. Los polímeros con masa molar entre 2×10^4 y 8×10^4 g/mol se emplean como agentes de dispersión de pigmentos. Los polímeros con masas molares entre 1×10^6 y 1×10^7 g/mol se utilizan como agentes para terminado textil y como ayudas de retención de las fibras en la fabricación de papel. Finalmente, los polímeros con masas molares mayores a 1×10^7 g/mol se utilizan como floculantes o agentes de espesamiento.

Actualmente se ha promovido su desarrollo con un alto potencial en la industria farmacéutica, como agente de liberación controlada, microencapsulación de drogas, biocatalizadores, sensores y membranas. La estructura molecular del PAA se representa en la figura 7.

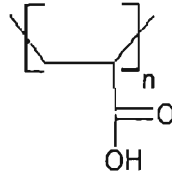


Fig. 7 Estructura de PAA

1.8 Modificación de propiedades de polímeros

Dado el gran auge que actualmente tienen los polímeros es esencial tener la capacidad de modificar sus propiedades de acuerdo a las especificaciones del diseño para su aplicación final. Existen diferentes formas para realizar estas modificaciones, como son: mezclado, injerto y curado. La primera se trata de una mezcla física de dos o más polímeros. En el curado, la polimerización de un oligómero forma una capa que se adhiere al sustrato por fuerzas físicas. El injerto es un método donde un monómero o cadena, es unida covalentemente sobre la cadena polimérica principal. Los copolímeros por injerto pueden ser obtenidos a través de diferentes técnicas, como son: radiación, fotoquímica, por plasma, injerto enzimático, entre otros.³²

En años recientes la técnica polimerización por plasma ha tenido un gran interés. Los principales procesos de esta técnica son la excitación, ionización y la disociación inducida por electrones. Los electrones acelerados del plasma tienen suficiente energía para inducir el rompimiento de los enlaces químicos del monómero o molécula orgánica para formar especies reactivas (radicales, cationes, aniones) que inician una reacción en cadena de radicales macromoleculares que propician la copolimerización por injerto sobre un sustrato como una membrana polimérica. Los factores que pueden afectar una copolimerización por injerto son: la naturaleza de la cadena principal, el monómero a injertar, la temperatura y tiempo de la irradiación, entre otros.

Este método es altamente selectivo a la superficie del material, la modificación es confinada a una profundidad de pocos nanómetros, sin alterar toda la masa del material. La modificación superficial de un material lleva a una modificación en sus propiedades superficiales, como es su hidrofiliidad.

La polimerización por injerto de ácido acrílico mediante la técnica de plasma, sobre membranas microporosas, resulta en membranas con alta capacidad de intercambio, mayor que las membranas típicas de intercambio iónico.³³

Una mezcla de polímeros puede definirse como una unión íntima de dos polímeros, que no presentan enlaces covalentes entre ellos. Las mezclas de polímeros pueden prepararse mediante una variedad de técnicas, entre ellas: en forma de película, al evaporar una solución de los polímeros.

Una mezcla de polímeros se considera miscible cuando las propiedades del estado de volumen de la mezcla implica el comportamiento de una sola fase. Generalmente se presenta como resultado de fuertes interacciones del tipo ión-ión, dipolo-dipolo, donador-aceptor de electrones e interacciones de puentes de hidrógeno. La miscibilidad es usualmente estudiado por observación directa: visual o microscópica de una película delgada de la muestra; o por la observación de las temperaturas de transición y puntos de cristalinidad. Los polímeros miscibles que contienen fases no cristalinas forman películas transparentes y no exhiben heterogeneidad en un microscopio de contraste de fases o en un microscopio electrónico de barrido. Los polímeros completamente amorfos inmiscibles forman películas transparentes cuando ambos polímeros tienen el mismo índice de refracción. Además las mezclas de polímeros inmiscibles presentan opacidad y delaminación. Otra forma de estudiar la miscibilidad involucra la observación de las temperaturas de transición vítrea de las fases amorfas en la mezcla. Los polímeros miscibles deberían tener una única temperatura de transición vítrea. En el caso de un copolímero en bloque con un homopolímero, si el homopolímero es

miscible solo con una de las microfases, entonces se observarán dos temperaturas de transición, una para la microfase no mezclada y una para la microfase mezclada. Sin embargo este método presenta una limitada utilidad cuando los polímeros que componen la mezcla tienen su transición vítrea muy cercana, ya que no se podría definir adecuadamente si la temperatura de transición vítrea de la mezcla es intermedia de los dos componentes puros.

Las propiedades de las mezclas de polímeros reflejan en general, un promedio de las propiedades que posee cada componente y reflejan además la composición de éste en la mezcla. Sin embargo, en general, la propiedad que depende de la composición varía de un modo más complejo con las propiedades particulares, la naturaleza de los componentes (vítrea, hule o semicristalina), el estado de la mezcla (miscible o inmiscible), y el estado mecánico (si éstas moléculas y fases son orientadas por el método utilizado para ensayar el material).

En esta investigación se quiere preparar una membrana de transporte facilitado por injerto de ácido acrílico sobre una membrana de poli(alcohol vinílico), usando la técnica de polimerización por plasma. La membrana injertada usará como portador etilendiamina. Tanto el PAA como el PVA son altamente hidrofílicos por lo que la solución acuosa del portador se espera sea eficientemente retenida en la membrana. También se probará la permeación de CO_2 e H_2 con membranas preparadas con mezclas miscibles de estos polímeros. Se han registrado altos valores de selectividad de este tipo de membranas a una corriente de CO_2/N_2 .²² Se espera obtener una remoción efectiva con una corriente de CO_2/H_2 .

Capítulo 2. Parte experimental

2.1 Materiales

Para la preparación de la película utilizada en este trabajo se utilizó poli(alcohol vinílico), PVA con un peso molecular entre 89000-98000 g/mol y un 99+% de hidrólisis y poli(ácido acrílico), PAA, con un peso molecular de 450000 g/mol. El monómero utilizado durante la polimerización por plasma fue ácido acrílico (AA) (anhídrido 99%). Estos reactivos se obtuvieron de Sigma Aldrich y se utilizaron sin ningún tratamiento previo. La amina usada como portador será etilendiamina Fluka^(R).

2.2 Preparación de la membrana PVA

Se preparó una solución acuosa al 10% p/v de PVA utilizando agua desionizada. La dilución del PVA se logró por calentamiento y agitación, durante 2.5 h. hasta una temperatura de 90°C, obteniendo así, una solución transparente. Esto se llevó a cabo sobre un agitador magnético con calefacción de la marca Thermo Scientific modelo Cimarec®.

Para la formación de la película se utilizó un vidrio recubierto con tela de teflón con adhesivo y un aro metálico de aluminio. La solución, a temperatura ambiente, se vertió dentro del aro metálico, iniciando las rampas de calentamiento hasta alcanzar la temperatura del tratamiento respectivo, 30, 50 y 70°C. Las películas formadas se secaron a vacío a 60°C por 24 hrs. Esto es, para evaporar por completo el disolvente.

2.3 Preparación de la membrana PAA-PVA

Se prepararon las mezclas, utilizando agua desionizada, de PAA-PVA a diferentes concentraciones de estos polímeros. El PVA se logró disolver por calentamiento y agitación durante una hora hasta una temperatura de 90°C, obteniendo así, una solución transparente. La solución se deja enfriar hasta temperatura ambiente, posteriormente se le adicionó el PAA, manteniendo una agitación lenta hasta disolverse por completo. Esto se llevó a cabo sobre un agitador magnético con calefacción de la marca Thermo Scientific modelo Cimarec®. Las concentraciones en las mezclas fueron las siguientes, tabla 1:

Tabla 1. Concentración de mezclas PAA-PVA

%p/p PAA	20	25	30
gr. PVA	0.40	0.375	0.35

Para la formación de la película se utilizó un vidrio recubierto con tela de teflón con adhesivo y un aro metálico de aluminio. La solución, a temperatura ambiente, se vertió dentro del aro metálico, iniciando la evaporación del disolvente a una temperatura de 35°C. Las películas formadas se secaron a vacío a 60°C por 48 hrs. Esto es, para evaporar por completo el disolvente.

2.4 Calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas como la temperatura de transición vítrea, T_g, y el calor de fusión de cada membrana de diferente tratamiento, se determinaron en un calorímetro diferencial de barrido DSC 7 marca Perkin Elmer, manteniendo una atmósfera de nitrógeno.

Se utilizó una cantidad promedio de 5.5 mg. por muestra. El intervalo de temperatura de cada corrida fue de 35°C a 290°C con una razón de calentamiento de 10°C/min, para las membranas PVA.

Para las membranas de mezcla PAA-PVA se determinó el valor de la temperatura de transición vítrea utilizando un intervalo de temperatura de 50 a 150°C con una razón de calentamiento de 5°C/min. Se utilizaron muestras, previamente tratadas a las condiciones de secado descritas anteriormente, de un peso promedio de 8.5 mg.

2.5 Medición del ángulo de contacto

Se utilizó un medidor de ángulo de contacto, marca Tantec modelo Cam-Plus. Se tomó una gota de 3µL de agua desionizada, se colocó sobre la superficie de la muestra y se registró el ángulo de contacto. Se realizaron 10 mediciones para cada muestra y posteriormente se calculó el promedio de dichas mediciones. La prueba se realizó a temperatura de 25°C.

Se calculó el ángulo de contacto de la membrana PVA para verificar la modificación de la hidrofiliidad con respecto a la membrana después del tratamiento en el reactor de plasma. El tiempo transcurrido entre el tratamiento y las mediciones fue de 1 hr.

2.6 Termogravimetría

La estabilidad térmica de las membranas de mezcla PAA-PVA fue evaluada en un analizador termogravimétrico TGA-7 Perkin Elmer. Se utilizaron de 4-6 mg. de muestra. El análisis se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 50 a 600°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmosfera de nitrógeno.

2.7 Polimerización por plasma de AA

Para el injerto de PPAA sobre las membranas de PVA se utilizó un reactor tubular de vidrio de 9 cm de diámetro y 30 cm de largo, acoplado a un par de electrodos capacitivos internos conectados a un acoplador de impedancias y a un generador de radiofrecuencias (13.56MHz) modelo Cesar[®] ambos de la marca Advanced Energy[®] (figura 9)

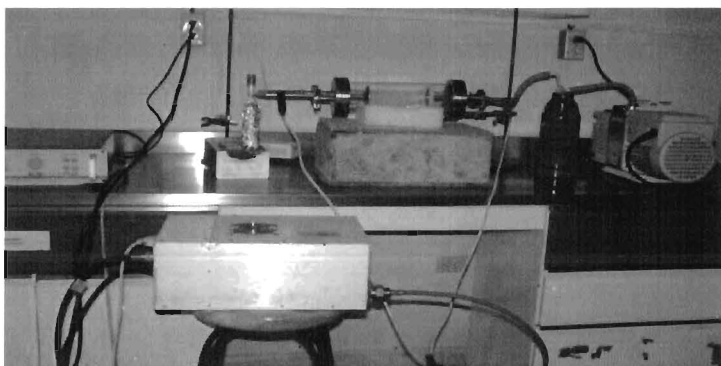


Fig. 8. Reactor para polimerización por plasma

El ácido acrílico se introduce al reactor por el diferencial de presión entre el interior del reactor y el contenedor del monómero. La presión en el interior del reactor se consigue con ayuda de una bomba de vacío.

Para la polimerización por plasma de ácido acrílico se realizaron tratamientos a diferentes condiciones de potencia y tiempos de incidencia en el reactor, así como la aplicación de un pretratamiento con peróxido de hidrogeno y plasma de oxígeno para activar la superficie de la membrana PVA. Al término de cada tratamiento el reactor se apaga y la membrana se mantiene en atmosfera de monómero por 20 minutos. Las condiciones de los tratamientos en el reactor de plasma se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Tratamientos a membranas PVA en reactor de plasma

	Pretratamiento	Potencia del reactor	Tiempo de incidencia
Tratamiento 1	X	20 W	3 hr.
Tratamiento 2	X	70W	3 hr.
Tratamiento 3	70W/20min plasma de oxígeno	20W	6 hr.
Tratamiento 4	H ₂ O ₂	20W	6 hr
Tratamiento 5	H ₂ O ₂ -70W/20min plasma de oxígeno	20W	6 hr.

2.8 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Los grupos funcionales del material de la membrana se determinaron por medio del espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) modelo Nicolet® 380 marca Thermo Electron Corporation. Las muestras fueron analizadas en el modo reflectancia total atenuada (ATR) a longitudes de onda de 400 a 4000 cm⁻¹.

2.9 Capacidad de intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico (*CII*) se determinó mediante una titulación ácido-base. Se obtuvieron muestras de 1 cm² de cada membrana seca. Estas se introdujeron en una solución de HCl 1 M por 24 horas, con el fin de protonar los grupos carboxilo, enseguida se lavaron con agua desionizada hasta llegar a un pH neutro. Posteriormente la membrana se depositó en una solución de 2M de KCl

por 24 horas para remplazar los protones del grupo carboxilo con los iones potasio. Los protones remplazados se titularon usando una solución 0.01 M de NaOH.

La CII se determinó con la siguiente ecuación:

$$CII = \frac{VM}{W_s} \dots\dots\dots 15)$$

Donde:

V: Volumen consumido de NaOH (ml)

M: Molaridad de la solución de NaOH (M)

W_s : Peso de la membrana seca (mg)

Las unidades del CII son: $\frac{mmol}{g}$

El valor del CII teórico se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$CII_t = \frac{GC \times 1000}{72 + 45GC} \quad 16)$$

Donde:

GC: Grado de grupos carboxílicos presentes en la molécula.

2.10 Preparación de la solución del portador

Se prepararon soluciones acuosas de etilendiamina al 2, 5, y 10 %v/v. Se ajustó el pH de estas soluciones a valores de 11, 10 y 9, con una solución de HCl 1M. La membrana PAA-PVA fue sumergida en la solución de amina durante 24 hrs. para asegurar una impregnación adecuada de la solución dentro la membrana.

2.11 Concentración de portador en la membrana

La concentración de EDA en la membrana se cuantificó por determinación espectrofotométrica ultravioleta-visible a longitud de onda de 550 nm. Se utilizó la quelación del cobre con etilendiamina en este método analítico.^{34, 35}

La muestra de membrana conteniendo etilendiamina monoprotonada se sumergió en una solución acuosa de NaOH 0.01M, por 24 horas. La cantidad de etilendiamina liberada en esta solución se determinó en el espectrofotómetro con ayuda de la gráfica estándar de concentraciones conocidas.

El contenido de disolvente de la membrana, se obtuvo por medio de un análisis gravimétrico de acuerdo a la ecuación 15)

$$\text{Contenido de disolvente} = \frac{(W_h - W_s)}{W_h} \dots\dots\dots 15)$$

Donde:

W_h : Peso de la membrana hinchada después de 24 hr.

W_s : Peso de la membrana seca.

2.12 Determinación de la permeabilidad

La celda de permeación a volumen constante (figura 10) consiste de dos secciones: 1) el sector aguas arriba, que es por donde se alimenta el gas a la membrana y 2) el sector aguas abajo, que es en el cual se monitorea la cantidad de gas que se permea a través de la membrana. Para evitar fugas se utilizan sellos de Vitón[®], para que el paso de gas a través de la película sólo ocurra a través del área conocida de la membrana.⁸ La presión de aguas abajo es registrada por un transductor, el cual es un dispositivo de adquisición de datos que

convierte una forma de energía derivada de algún parámetro físico en señales eléctricas proporcionales. La señal del transductor se registran en una tarjeta conectada al programa Lab-View³⁶ lo cual permite la adquisición de datos. La capacidad de medición del transductor es de 0-10 mm de Hg El volumen de la sección de aguas abajo es de 469 cm³.

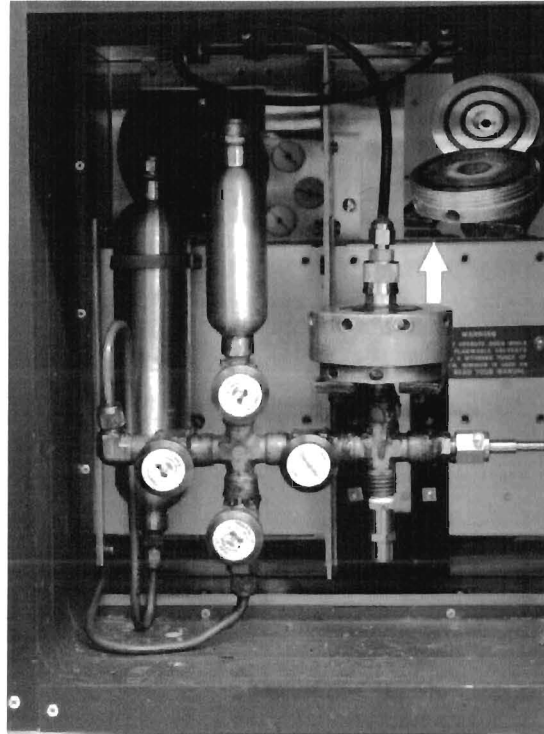


Fig. 10. Celda de permeación

Las pruebas de permeación se realizaron a corrientes de gases puros: hidrógeno y dióxido de carbono. La temperatura de los experimentos fue de 35°C. Las muestras se hinchaban con la solución de EDA⁺ e inmediatamente se colocaban en la celda de permeación. Se colocaron entre dos papel filtro para evitar la reacción de la solución con el metal de la celda. El grosor de las membranas densas antes de hincharlas fue de 100 μm. El área efectiva de permeación fue de 0.7853 cm².

2.13 Parametros de transferencia de masa

A un $t=0$ la membrana se expone, a una presión de 145.27 cm de Hg (aguas arriba), mientras que la sección aguas abajo iniciaba con una presión de 3.5 mm de Hg. Se realizaron hasta cuatro corridas de permeación por membrana, generando un diferencial de presión de aproximadamente 1 psi por cada corrida. Esto se realizó con el fin de alcanzar el estado estable del sistema.

$\left[\frac{dp}{dt}\right]$ se obtuvo de la gráfica de presión contra tiempo, generada de la sección de aguas abajo del sistema. Para obtener el coeficiente de permeabilidad de cada experimento se utilizó la ecuación 11). Una vez obtenidos los valores de permeabilidad para el CO_2 y para el H_2 , la selectividad (α) se calculó a partir de la ecuación 13), descrita anteriormente.

$$P = \frac{v l R^N}{A R T (p_1 - p_2)} \left[\frac{dp}{dt} \right]$$

$$\alpha = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2}}$$

Capítulo 3. Resultados y Discusiones

3.1 Estructura de la membrana PVA

Se prepararon membranas de PVA cambiando las temperaturas de formación de las películas de las soluciones de PVA al 10% p/v. Las películas obtenidas tuvieron un espesor de $100\mu\text{m} \pm 10\mu\text{m}$. de apariencia transparente y flexible. Figura 11

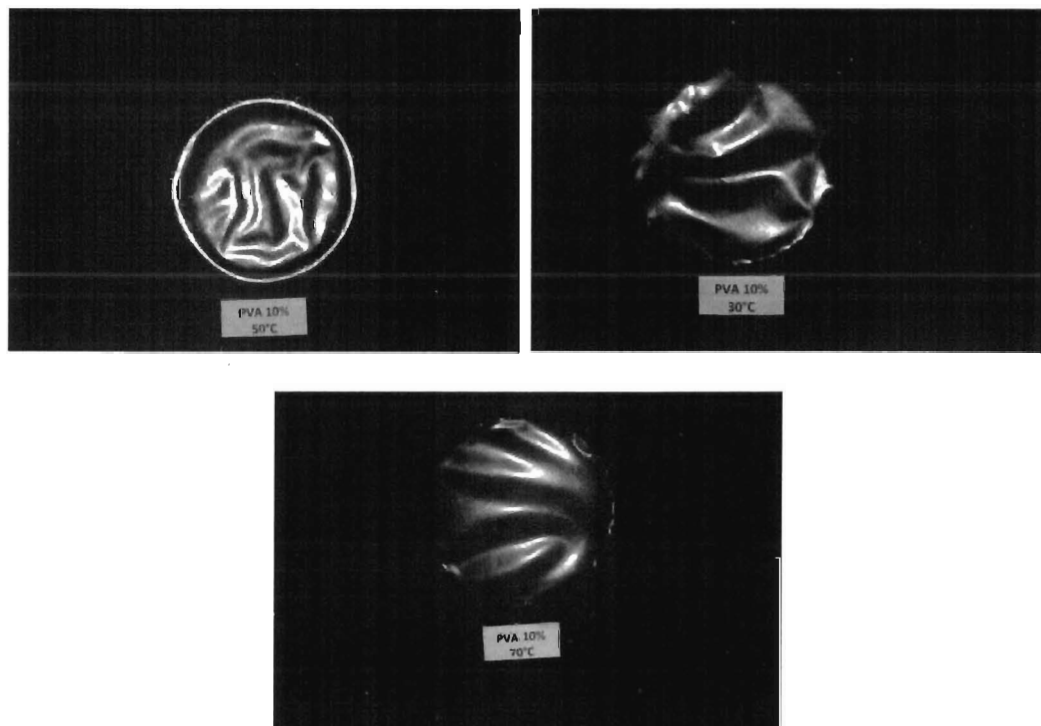


Fig. 10 Membranas PVA a 30,50 y 70°C

3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los resultados de este análisis reportaron el valor de la T_g de cada membrana, el cual concuerda con la literatura³⁰ que reporta un valor de aproximadamente 85°C para películas secas, observando una disminución de esta temperatura en presencia de agua o cualquier otro disolvente. De acuerdo al valor de ΔH de fusión, de cada membrana, se calculó el porcentaje de cristalinidad X_c , mediante la siguiente ecuación:

$$\% X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_c} \times 100 \quad 16)$$

Donde:

ΔH : Calor de fusión del polímero muestra.

ΔH_c : Calor de fusión del polímero totalmente cristalino: 6900 J/mol³⁷

Los datos obtenidos se reportan en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades térmicas y grado de cristalinidad de la membrana PVA

Temperatura de tratamiento (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	% cristalinidad
30	82.5	223.7	56.007	35.7
50	85.7	223.7	54.680	34.9
70	84.5	224.4	56.985	36.3

Se observa que el porcentaje de cristalinidad de cada tratamiento no presentó una variación significativa entre cada temperatura de formación. Esto es porque ninguna de las temperaturas de formación de la película fueron mayores a la T_g del PVA. Por lo que el ordenamiento de las cadenas no logra ser lo suficientemente diferente para variar el porcentaje de cristalinidad de la película.

3.3 Medición del ángulo de contacto

Tabla 4. Ángulo de contacto de membranas PVA

Película	Temperatura	Ángulo de contacto
PVA1	30°C	56°
PVA2	50°C	51°
PVA3	70°C	40°

Se encontró que el ángulo de contacto disminuye al aumentar la temperatura de formación de la película, mostrado un valor de 40° con la mayor temperatura, (Tabla 4).

Al variar la temperatura de formación de la película se pretendió presentar un cambio en el acomodo de las cadenas poliméricas, y por tanto un cambio en la estructura superficial. Esto es, principalmente, para modificar su capacidad de humidificación. La capacidad de humidificarse de un polímero se relaciona con la composición química superficial y ordenamiento molecular superficial. Para este tipo de membranas PVA los cambios se atribuyen a la conformación de sus moléculas superficiales y no a la rugosidad superficial ni composición química superficial.³⁷ La velocidad de evaporación del solvente influyó la alineación estructural. Para la película PVA3, preparada a 70°C, el agua se evapora más rápido durante su formación. Esto hace que los grupos polares, como los grupos hidroxilo, se orienten hacia la superficie externa de la película. Cuando la solución acuosa de PVA comienza a solidificarse, una capa hidrofílica compuesta de grupos hidroxilo se forma en la superficie a través de enlaces de hidrógeno. A esto se le atribuye el comportamiento de disminución del ángulo de contacto en la película. Con un tratamiento de 30°C el agua se evapora a una velocidad más lenta por lo que más grupos no polares como los CH₂ de la cadena principal se localizarán en la superficie durante su formación. El valor del ángulo de contacto de la película PVA2 sugiere un comportamiento similar al de la PVA1

De acuerdo a estos resultados se eligió la membrana con temperatura de formación de 70°C para los siguientes pasos de la investigación.

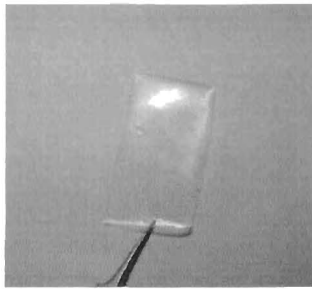
3.4 Polimerización por plasma

Con los diferentes tratamientos de plasma se lograron obtener membranas funcionalizadas y capas uniformes de injerto de AA polimerizado depositado sobre la membrana PVA (fig. 12). Además los resultados indican que se logró tener una modificación superficial de la membrana PVA.

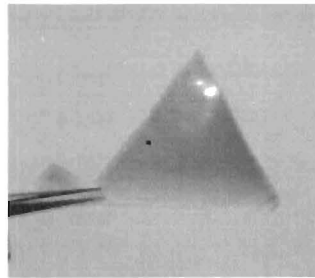
A una potencia de 20W y hasta tres horas de irradiación la superficie se tornó más hidrofílica que antes del tratamiento, esto se comprobó con la medición del ángulo de contacto, el cual disminuyó hasta 18°, inicialmente fue de 40°. La espectroscopia de infrarrojo señala la presencia de grupos funcionales característicos del poli(ácido acrílico) (fig. 14), lo cual indica que la potencia de 20W fue suficiente para llevarse a cabo la polimerización. Un aumento en la potencia, lleva a un aumento en la temperatura en el reactor, dañando la membrana PVA (12b). Al mantener la potencia y aumentar el tiempo de incidencia se obtuvieron películas uniformes de mayor espesor depositadas sobre la membrana PVA. Sin embargo, las pruebas de absorción con agua, mostraron que el AA depositado se desprende de la membrana PVA, atribuyendo este hecho a que no se logró formar enlaces covalentes entre las cadenas de PVA y el AA polimerizado, únicamente se depositó sobre la superficie y se adhirió por puentes de hidrogeno u otras interacciones que no son suficientes para mantener una unión química fuerte entre las cadenas. Las membranas que presentaron un mayor depósito mostraron el desprendimiento total de la capa depositada (fig. 13). Los pretratamientos con peróxido de hidrogeno y plasma de oxígeno (12c, d, e) se

utilizaron como iniciadores para asegurar la formación de radicales libres en la superficie de la membrana, sin embargo se obtuvieron los mismos resultados de desprendimiento de la capa formada en las pruebas de hinchamiento con agua.

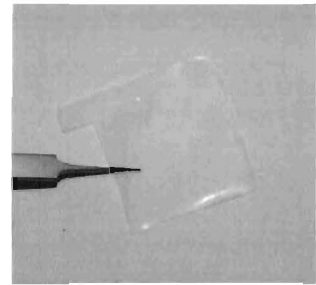
Los tratamientos con plasma son adecuados para modificar un material superficialmente, por tanto la capa injertada con plasma no se forma dentro del sustrato. Cuando el sustrato es poroso el plasma puede penetrar dentro de los poros y la capa injertada se forma dentro de ellos. Los resultados obtenidos en esta prueba indican que el PVA, al ser una membrana no porosa, no fue adecuada para lograr un injerto de AA por polimerización por plasma a las condiciones analizadas en este trabajo, como en casos reportados en literatura, en las que el AA se injerta a una membrana porosa de polietileno y politetrafluoroetileno,^{16, 29} obteniéndose resultados favorables para una membrana de transporte facilitado. Otra observación del experimento fue que existe un perfil de concentración de iones o radicales extendiéndose a través de la región de descarga hasta la región inmediata de salida del reactor. Por lo que el material producido en una región del reactor puede ser diferente del producido en otra región. Produciéndose películas delgadas o intermediarios reactivos, que son reordenamientos moleculares, en general películas entrecruzadas. Las pruebas de absorción de solvente se le aplicaron a todas las muestras obtenidas de cada tratamiento, observándose el mismo resultado en todos los casos.



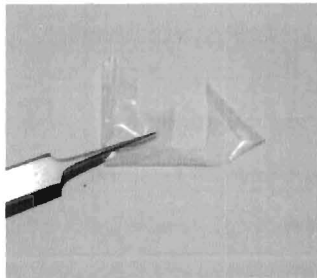
a) 20W, 3h.



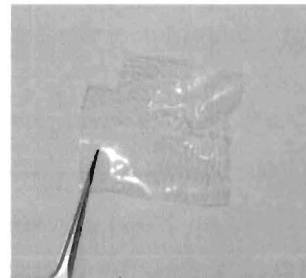
b) 70W, 3h.



c) Plasma O₂: 20W, 6h.



d) H₂O₂; 20W, 6h.



H₂O₂, Plasma O₂; 20W, 6h.

Fig. 11. Membranas con tratamiento de plasma de AA

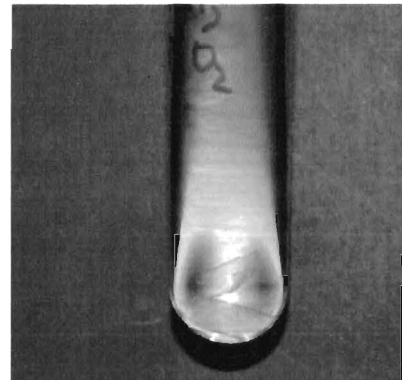
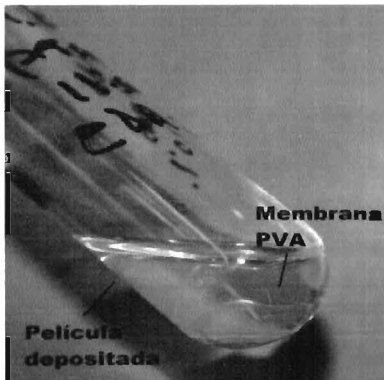


Fig. 12. Desprendimiento de PPAA polimerizado

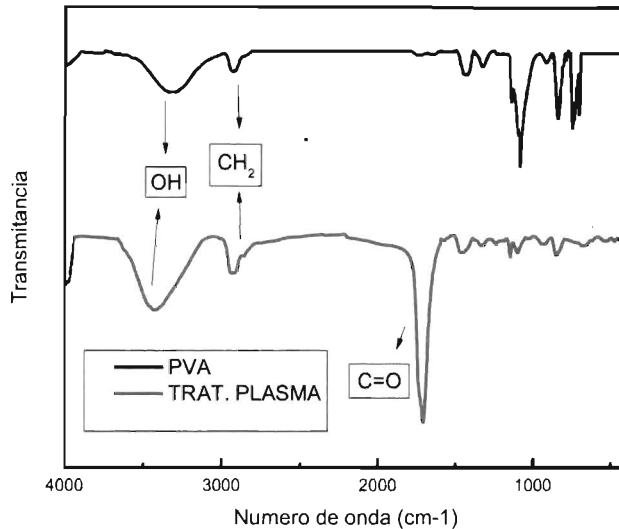


Fig. 13. FTIR membranas PVA puro y con tratamiento

Debido a estos resultados fue necesario proponer una alternativa para lograr obtener una membrana con los materiales propuestos, encontrándose la opción de usar mezclas de estos polímeros, debido a que según lo reportado en literatura³⁰, estos polímeros forman mezclas miscibles. Se procedió, entonces a probar el transporte facilitado para este tipo de membrana de mezclas de poli(ácido acrílico) PAA con poli(alcohol vinílico) PVA.

3.5 Membrana PAA-PVA

Las mezclas de PAA-PVA obtenidas tienen un grosor de $100\mu\text{m} \pm 10\mu\text{m}$. El grado de flexibilidad, transparencia y rigidez mostradas por las membranas de mezclas en todas las concentraciones, muestran una combinación de las propiedades de

los polímeros puros. La membrana PVA es transparente y flexible mientras que la membrana PAA igualmente es transparente pero ligeramente más rígida y quebradiza que la PVA. Las membranas de mezcla resultaron ser transparentes, lo cual es un indicativo que se trata de mezclas miscibles.

La máxima concentración de PAA utilizada fue de 30%p/p, a concentraciones más altas, las membranas se vuelven muy suaves, al hincharlas con la solución del portador y no se pueden utilizar para los experimentos de transporte.

3.6 Calorimetría diferencial de barrido para membranas PAA-PVA

La temperatura de transición vítrea de los polímeros puros es de 67.5°C y 105°C para el PVA y el PAA respectivamente. La aparición de una sola temperatura de transición en los termogramas, indica que la mezcla de polímeros es miscible. La compatibilidad de PVA con el PAA se atribuye a la capacidad de formación de puentes de hidrógeno del grupo hidroxilo del PVA y los grupos carboxilo del PAA.³⁸ La tabla 5 muestra los valores de las temperaturas de transición de las mezclas. Se observa que todas están dentro del intervalo de las transiciones de los polímeros puros.

Tabla 5. Temperatura de transición vítrea de membranas de mezclas PAA-PVA

Muestra	Tg experimental (°C)	Tg teórico (°C)
PVA	67.5	-----
PAA	105	-----
PAA-PVA-20%	80.2	74.3
PAA-PVA-25%	81.3	76.15
PAA-PVA-30%	82.6	77.94

La tabla 5 también muestra los valores de una Tg teórica obtenida en base a una regla ideal de mezclas que en su forma más simple predice la temperatura de

transición vítrea de la mezcla de un sistema miscible de polímeros puros en base a la siguiente ecuación:³⁰

$$\frac{1}{Tg_m} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} \quad 17)$$

Donde

W_1 y W_2 : fracción en peso de la mezcla

Tg_1 y Tg_2 : Temperatura de transición de los componentes puros

Tg_m : Temperatura de transición de la mezcla

Se observa que todas las mezclas tienen Tg's con desviaciones positivas con respecto a los valores esperados. En base a estos resultados se comprueba que las mezclas son miscibles en el intervalo de concentraciones, dado que presentan propiedades análogas a las esperadas para un material de una sola fase y una sola Tg.

3.7 Termogravimetría

La estabilidad térmica de las membranas de mezcla PAA-PVA fue evaluada con el análisis termogravimétrico, los resultados se muestran en la figura 15. Se puede observar que el PVA tiene dos temperaturas de descomposición principales. El primero entre 250 y 300°C correspondiente a la degradación de los grupos laterales, y el segundo entre 400°C y 450°C que corresponde al rompimiento de la cadena principal del polímero. Aparece un tercer nivel entre 50 y 150°C correspondiente a la pérdida del agua atrapada en la estructura. El PAA muestra pérdidas de peso entre 250 y 300°C y una pérdida de masa menos pronunciada que el PVA hasta antes de 500°C. La Tg del PAA es mayor que el PVA, las interacciones intermoleculares entre las cadenas del polímero son más fuertes que las del PVA, por lo que las mezclas tienen temperaturas de degradación más altas

que la del PVA puro. Este mejoramiento de la estabilidad térmica se debe a que los enredos entre las cadenas de ambos polímeros pueden funcionar como pseudo-entrecruzamientos, por lo que se necesita mayor energía para penetrar la estructura molecular. Además la presencia del grupo COOH del PAA y los grupos OH del PVA crean interacciones por puentes de hidrógeno, las cuales se incrementan al aumentar la concentración de PAA en la mezcla.

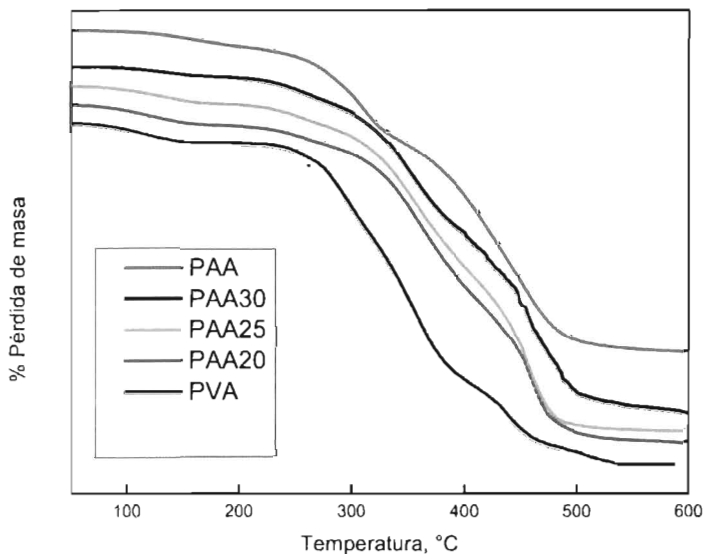


Fig. 15. TGA mezclas PAA-PVA

3.8 Capacidad de intercambio iónico (CII)

La tabla 6 muestra la capacidad de intercambio iónico de cada membrana de mezcla de PAA-PVA preparada a diferentes concentraciones de PAA. También se muestran los valores teóricos de intercambio iónico evaluados a partir del peso molecular del poli(ácido acrílico), por medio de la ecuación 16, descrita anteriormente.

Con base a los resultados teóricos obtenidos se notó que el PAA no es el único polímero capaz de intercambiar iones, sino, el PVA también está contribuyendo

con aquellos grupos OH que estuvieran en la zona no cristalina de la estructura del polímero. Es por ello que los valores teóricos son menores que los valores experimentales.

Estos resultados indican que a medida que aumenta la concentración de PAA de las mezclas, aumenta su capacidad iónica, necesaria para retener el portador durante la permeación.

Tabla 6. CII de mezclas PAA-PVA

Mezcla	CII experimental mmol/gr.	CII teórico mmol/gr.
PAA-PVA 20%	5.6	2.4
PAA-PVA 25%	7.6	3.0
PAA-PVA 30%	8.1	3.5

3.9 Concentración de portador en la membrana

La cantidad total de la solución que cada membrana fue capaz de retener es la mostrada en las figuras 16 a 18. Estos resultados, obtenidos del análisis gravimétrico a diferentes valores de pH, muestran que al disminuir el valor de pH y al aumentar la concentración de EDA en la solución de aminas la cantidad absorbida disminuye, esto se atribuye a que las moléculas de agua que pueden unirse a las cadenas poliméricas tienen mayor impedimento en presencia de grupos amino y aun mas, cuando los grupos amino se protonan con el ácido clorhídrico. A un valor pH de 11, la mezcla al 30% se hincha hasta romperse en todas las concentraciones de EDA. Esto mismo sucede con la membrana al 30% a un pH de 10 excepto en la solución de EDA al 2%. Es por esto que, para la determinación de la cantidad de etilendiamina retenida en la membrana y para las pruebas de permeación se utilizaron soluciones del portador con pH de 9. De acuerdo al valor de pKa de la etilendiamina ($pK_1=7.56$ y $pK_2= 10.71$)³⁹ este valor

de pH es suficiente para protonar la molécula. Se observa que la absorción de las membranas a la solución es mayor al 100% en todos los casos, es decir son altamente hidrofílicas, por lo que el portador tiene alta movilidad dentro de ellas.

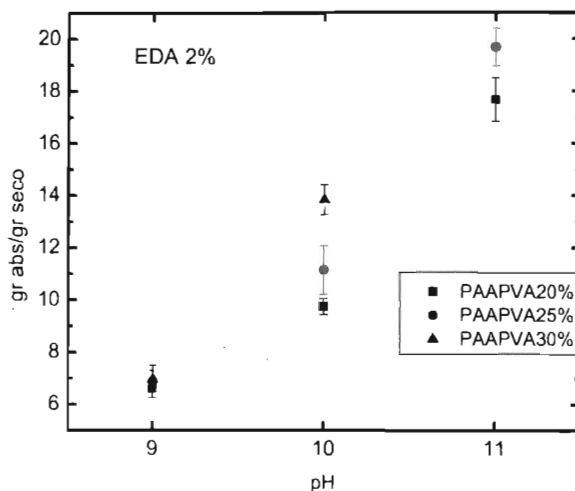


Fig. 15 Absorción de sol. EDA 2%v

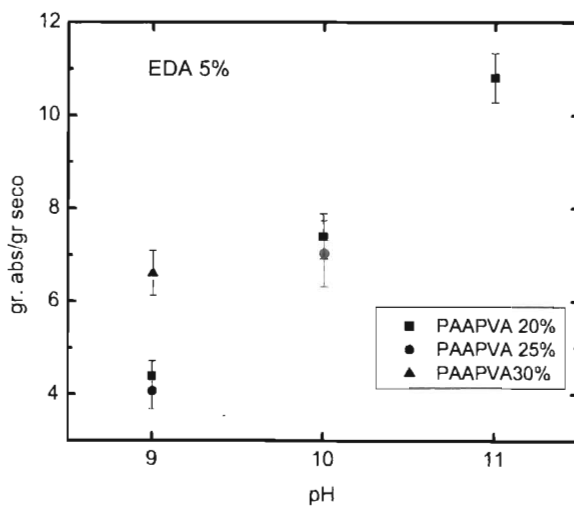


Fig. 16 Absorción de sol EDA 5%v

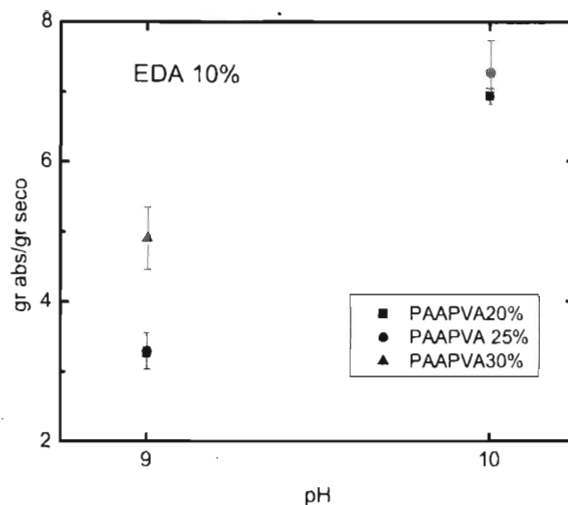


Fig. 17 Absorción de sol. EDA 10%v

La figura 19 muestra la cantidad de EDA+ retenida en cada membrana, en las tres soluciones de etilendiamina (2, 5 y 10%). Se observa que a mayor concentración de la solución de amina, aumenta la cantidad de amina retenida en la membrana. De igual forma se observa un aumento en la cantidad retenida al aumentar la concentración de PAA en la membrana. En las membranas de 20% y 25% la máxima cantidad retenida fue de .002 mol EDA/g. con la solución de etilendiamina al 10%v/v. En la membrana de 30% se observó un aumento, llegando a 0.0024 mol EDA/g.

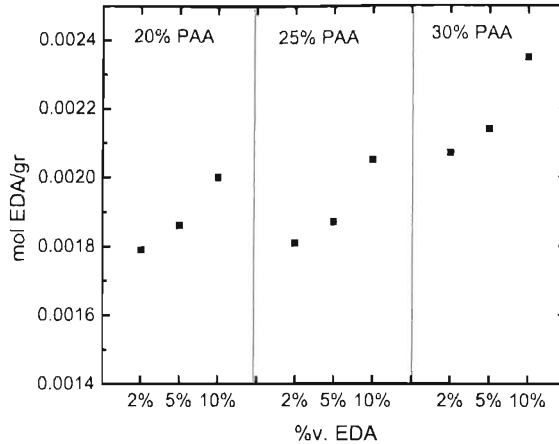


Fig. 18 EDA+ retenida por cada membrana

Los efectos del intercambio iónico y el contenido de solvente son mostrados en la figura 20. Cuando la capacidad de intercambio iónico aumentó, el contenido de EDA+ también aumentó. El máximo valor de CII, fue exhibida por la membrana de mezcla de 30%PAA, la cual presentó la máxima cantidad de EDA+ absorbida, pues había más cantidad de sitios iónicos disponibles para anclar el EDA+. Sin embargo, esta membrana, al hincharse con la solución de amina presentó un aumento en su dimensión del 100%, por lo que su espesor disminuyó de tal manera que al intentar colocarla en la celda de permeación se rompía. Por lo que se optó por utilizar la membrana de mezcla del 20% de PAA para la prueba de permeación.

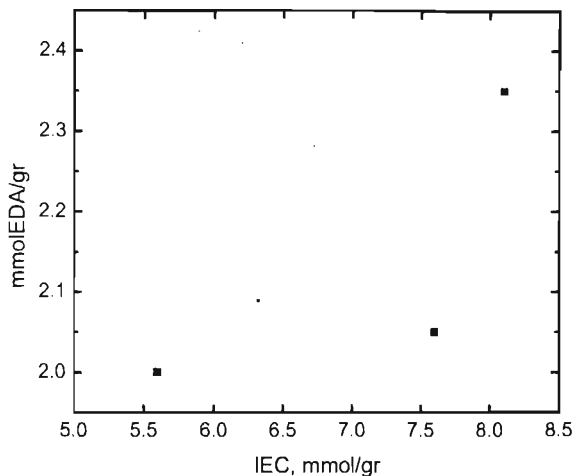


Fig. 19 Efecto de CII y la cantidad de EDA+ retenida

3.10 Pruebas de permeación

Los resultados del experimento de permeación se muestran en la tabla 7

Tabla 7. Resultados de permeación de membrana PAA 20%

	CO ₂		H ₂	
	P/L	EDA/blanco	P/L	EDA/blanco
Blanco	0.0031		0.004	
EDA 2%	0.0156	5.01	0.0186	4.59
EDA 10%	0.0176	5.67	0.0221	5.45

La permeación P/L expresado en GPU: $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP) / cm}^2 \text{ s cm Hg}$, indica que a las condiciones de presión transmembrana del experimento, la transferencia que se lleva a cabo es provocada por el mecanismo de difusión más que por el transporte facilitado. Se observó un incremento en la permeación de hasta cinco veces, al utilizar la etilendiamina comparado a no utilizarla, esto se atribuye a que la membrana al hincharse con agua, las cadenas se abren dejando pasar el gas y al agregarle una solución acuosa de etilendiamina, esta interactúa aún más con las cadenas provocando un mayor volumen libre entre las moléculas, aumentando así, la permeación.

La permeación del H_2 es mayor que la del CO_2 en todos los casos y la selectividad H_2/CO_2 , (tabla 8) aumenta con el aumento en la concentración de EDA en la membrana. Estos valores de selectividad confirman la preferencia de la permeación de H_2 sobre el CO_2 , tal y como se esperaba para esta membrana que el transporte del H_2 sea por el mecanismo de difusión

Tabla 8. Factor de separación H_2/CO_2

	$\alpha_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$
EDA 2%	1.19
EDA 10%	1.25

Sin embargo, no es posible hacer una comparación del papel de los portadores entre la permeación de H_2 y CO_2 , debido a que, con los valores obtenidos no es posible comprobar la capacidad de los portadores para el transporte facilitado del CO_2 . Las condiciones del experimento fueron restringidas por las capacidades de los equipos de medición.

Capítulo 4. Conclusiones

4.1 Conclusión general

Se lograron obtener membranas de poli (alcohol vinílico) con un espesor de $100\mu\text{m}\pm 10\mu\text{m}$.

Las caracterizaciones de la membrana PVA sometida a polimerización por plasma de ácido acrílico, indican un cambio en la estructura superficial de la membrana y confirman la formación de poli(ácido acrílico) sobre la membrana, sin embargo el polímero formado únicamente se depositó sobre la superficie, pues al hincharlo con el disolvente se experimentó el desprendimiento de la misma.

Se lograron obtener y caracterizar membranas de mezclas de PAA-PVA con un espesor de $100\mu\text{m}\pm 10\mu\text{m}$ a concentraciones de 20, 25 y 30 % p/p de PAA.

En la membrana PAA 20%, a una presión de 3.5 mm de Hg en la sección de aguas abajo y un diferencial de presión transmembrana de 1452.7 mm de Hg, fue posible medir el transporte pero no se pudo determinar la capacidad de los portadores EDA, para el transporte facilitado.

4.2 Recomendaciones

Se sugiere darle algún tratamiento a las membranas de mezclas para entrecruzarlas y tener un mejor control en su manipulación durante las pruebas requeridas.

Para el experimento de permeación es necesario disponer de un equipo de medición con intervalos de detección adecuados a los resultados esperados, pudiendo ser el más adecuado un medidor de flujo, y así, utilizar la técnica de permeabilidad a presión constante, en lugar de volumen constante.

Referencias

1. United Nations Department of Economic and Social Affairs/Population Division; World Population Prospects, The 2012 Revision, Highlights and Advance Tables
2. I. Dincer. Green methods for hydrogen production. I. *J. of hydrogen energy*. Vol. 37. 2012
3. N. W. Ockwig; T. M. Nenoff. Membranes for Hydrogen Separation. *Chem. Rev.* 107, 2007.
4. J. Zou; J. Huang; W. Winston; Facilitated Transport Membranes for Environmental, *Energy, and Biochemical applications*. cap 28
5. Plataforma europea del hidrógeno y las pilas de combustible. *Visión estratégica de conjunto*, versión 7, 2005.
6. B. Rebecca. *Hydrogen and fuel cell: A comprehensive guide*. Tulsa, Okla. 2005
7. Rostrup-Nielsen, J.R., Sehested, J., Norskov, J.K. "Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming". *Adv. Catal.*, 47, 65-139, 2002.
8. C. Carrera.; Propiedades de transporte y separación de gases en membranas obtenidas de copoliamidas aromáticas y la relación con su estructura, Tesis Doctoral, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2005

9. L. Norman; F. Anthony; H. Winston; *Advances Membrane Technology and Application*. John Wiley & Sons
10. J.L. Santiago; Síntesis caracterización y propiedades de transporte de gases de copolieteramidas; Tesis de Doctorado, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México 2010
11. Deng, T.J. Kim, M. Hägg Facilitated transport of CO₂ in novel PVAm/PVA blend membrane *Journal of Membrane Science* 2009
12. Scholander P. F; Oxygen transport through hemoglobin solutions. *Science*. 1960
13. E.L. Cussler; *Diffusion, Mass transfer in fluid systems*. cap. 15; Cambridge University Press. 1984
14. LeBlanc Jr; W.J. Ward; S.L. Matson; Facilitated transport in ion exchange membranes *J. Memb Sci.* 6, 339-346, 1980
15. Way, J.D; Noble, R.D; Reed, D,L; Ginley, G.M. Facilitated transport of CO₂ in ion exchange membranes. *AIChE Journal*, 33, 480-487
16. H. Matsuyama; M. Teramoto, H. Sakakura, K. Iwai; Facilitated transport of CO₂ through various ion exchange membranes prepared by plasma graft polymerization; *Journal of membrane Science*, 117, 1-2, 251-260, 1996
17. A. Heydari G, T. Kaghazchi; CO₂/H₂ separation by facilitated transport membranes immobilized with aqueous single and mixed amine solutions: Experimental and modeling study; *Journal of Membrane Science*; 325, 1, 40-49, 2008

18. Duarte L.T; Habert A.C; Borges C.P; Preparation and morphological characterization of polyurethane/polyethersulfone composite membranes; *Desalination*, 145,1-3, 53-59, 2002
19. Cussler E.L; Aris R; Bhowan A. On the limits of facilitated diffusion; *Journal of Membrane Science*, 43, 2-3, 149-164.
20. R. Noble; Analysis of facilitated transport with fixed site carrier membranes; *Journal of Membrane Science*, 50, 2, 207-214, 1990.
21. Pinnau, I; Toy, L.G; Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation; *Journal of membrane Science*, 184,1,39-48, 2001.
22. H. Matsuyama; M. Teramoto; K. Matsui; Preparation of Poly(acrylic acid)/Poly(vinyl alcohol) Membrane for the Facilitated Transport of CO₂; *J. of Applied Polymer Science*, 81, 4, 936-942, 2001
23. Aliakbar Heydari Gorji, Tahereh Kaghazchi CO₂/H₂ separation by facilitated transport membranes immobilized with aqueous single and mixed amine solutions: Experimental and modeling study. *J. Memb. Sci.* 325, 1, 40-49, 2008
24. J.W. Phair, S.P.S. Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2006
25. Rackley, Stephen. *Carbon capture and Store*, cap 8.
26. H.Q. Lin, B.D. Freeman; Gas and vapor solubility in cross-linked poly(ethylene glycol diacrylate); *Macromolecules*, 38, 8394-8407, 2005.

27. L.M. Robeson, B.D. Freeman, D. Paul; An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis *Journal of Membrane Science*; 341, 1-2, 178-185, 2009
28. Y. Zhao; W.S. Winston. Steric hindrance effect on amine demonstrated in solid polymer membranes for CO₂ transport. *J. Memb Sci.* 415, 132-138, 2012
29. H. Matsuyama; M. Teramoto, K. Iwai; Development of a new functional cation-exchange membrane and its application to facilitated of CO₂; *Journal of Membrane Science*, 93, 3, 237-244, 1994
30. W. Herrera K; Caracterización de las propiedades de películas obtenidas a partir de mezclas de polímeros hidrofílicos entrecruzados. Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 1995
31. T. Nguyena, M. Hilliard, G.T. Rochellea; Amine volatility in CO₂ capture; *International Journal of Greenhouse Gas Control*; 4,5, 707-715, 2010
32. A. Bhattacharyaa, B.N. Misra; Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications *Prog. Polym. Sci.* 29, 8, 767-814, 2004
33. S. Sridhar, B. Smitha, T.M. Aminabhavi. Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes-A review. *Separation & Purification Reviews*, 113-174, 2007
34. I.M. Citron; A. Mills; Spectrophotometric Determination of Primary Amines in Aqueous Solution with Copper-(Ethylenedinitrilo) tetraacetic Acid; *Analytical Chemistry*, 36, 1, 1964

35. E.A. Tomic, J.L. Bernard; Spectrophotometric determination of copper with ethylenediamine; *Analytical Chemistry*, 34, 6, 632-635, 1962.
36. H. Canul C; Determinación de las propiedades de transporte y separación de gases en membranas poliéster aromáticos mediante el diseño, construcción e instrumentación de una cámara de permeación; Tesis de Licenciatura; Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2002
37. E.M Pearce; Properties of polymers: their estimation and correlation with chemical structure; D.W. Van Krevelen, Elsevier, *Journal of Polymer Science, B Polymer Letters*, 15, 1, 56, 1977.
38. Wei Zhang, Zhennan Zhang, Xiping Wang; Investigation on surface molecular conformations and pervaporation performance of the poly(vinyl alcohol) (PVA) membrane; *Journal of Colloid and Interface Science*, 1, 333, 2009.
39. W. Herrera K; M. Aguilar V; Storage modulus changes with temperature in poly(vinyl alcohol), PVA,/poly(acrylic acid), PAA, blends; *Polymer Bulletin*, 42, 449-459, 1999.
40. OECD SIDS, Ethylenediamine, *UNEP PUBLICATIONS*
41. Mulder M; *Basic Principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, MA, 1991.
42. W. Ebel. *Carrier facilitated diffusion*. J. Math. Biology. 1985
43. I. Gancarz; G. Pozniak; M. Bryjak. Modification of polysulfone membranes 2. Plasma grafting and plasma polymerization of acrylic acid. *Acta Polym* .56, 9, 407-412, 1999.

44. J. Shen, J. Qiu, L. Wu, C. Gao; Facilitated transport of carbon dioxide through poly(2-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate-co-acrylic acid sodium) membrane; *Separation Purification Technology*; 51; 3, 345-351, 2006
45. H. Ferraz, L. Duarte, M. Luccio, T. Alves, A. Habert; Recent achievements in facilitated transport membranes for separation processes; *Brasilian Journal of Chemical Engineering*, 24, 1, 101-118, 2007
46. O. Sweeting, H. Bixler; *The Science and Technology of polymer films*; Wiley-Interscience.